DIAGNOSE
VON
PSEUDO-SÄUREN
IN FESTEM ZUSTANDE
DURCH DIE AMMONIAK-REAKTION.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 27. FEBRUAR 1903
VON

ERWIN JAKOB PINOFF
AUS GÖRLITZ.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER's UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1903.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg vom Oktober 1901 bis Dezember 1902 ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch*

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen von Herzen zu danken.

A. Hantzsch und *Dollfus* haben in ihrer „Charakteristik von Pseudo-Säuren durch ihr Vorhalten gegen Ammoniak“ eine Methode beschrieben, um Pseudo-Säuren von echten Säuren zu unterscheiden. Dieselbe besteht darin, dass man die betreffenden Körper in indifferenten Lösungsmitteln mit Ammoniak reagieren lässt. Echte Säuren werden hierdurch sofort, Pseudosäuren garnicht oder sehr langsam als Ammonsalze gefällt. Diese Methode zeichnet sich also vor allem durch ihre leichte Ausführbarkeit aus. Dafür ermangelte sie aber in vielen Fällen der genügenden Schärfe; denn der Satz: „Schon die langsame Fällung eines Ammonsalzes aus der Benzollösung durch Ammoniak charakterisiert eine Wasserstoffverbindung als Pseudosäure,“ zeigt durch das Wort „langsam,“ dass der subjektiven Beobachtung bisweilen ein gewisser Spielraum gelassen wird und dass also die Unterscheidung einer Pseudosäure von einer echten Säure undeutlich werden kann.

Unmöglich ist es schliesslich, nach dieser Methode solche Körper entweder als echte Säuren oder als Pseudosäuren zu erkennen, die sehr wenig oder garnicht in Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

Da nun gerade ein sehr grosser Teil von tautomeren Verbindungen, deren Konstitution noch unbekannt ist, in indifferenten Medien kaum oder nicht löslich ist, so war es notwendig, eine scharfe und allgemein anwendbare Methode zu finden, um Pseudosäuren von echten Säuren im festen Zustande durch ihr Verhalten gegen Ammoniak zu unterscheiden.

Obgleich sich der Lösung dieser Aufgabe anfangs ziemliche Schwierigkeiten entgegenstellten, da bis jetzt keine analogen Reaktionen eines Gases mit einem festen Körper genauer untersucht worden sind, so gelang es schliesslich doch, vermittelst zweier im experimentellen Teile beschriebener Apparate, eine scharfe Methode zur Erkennung von Pseudosäuren im festen Zustande auszuarbeiten.

Zunächst hat es sich gezeigt, dass die meisten organischen Körper, die in Ammonsalze übergeführt werden können, in fein verteiltem Zustande für Ammoniak vollkommen durchdringlich sind, und dass eine Oberflächenwirkung unter diesen Bedingungen als Fehlerquelle ausgeschaltet werden kann.

Die meisten organischen Körper von saurem Charakter, selbst so schwache Säuren, dass deren Affinitätskonstanten überhaupt nicht mehr bestimmbar sind, absorbieren in fein verteiltem Zustande und in einer Atmosphäre von absolutem Ammoniak die berechnete Menge Ammoniak, bilden also vollständig Ammonsalze. Dies wurde bestätigt durch die Untersuchung von etwa 25 echten, teils starken, teils schwachen Säuren. Da aber die Absorption in absolutem Ammoniak bisweilen zu rasch verläuft, um exakt verfolgt werden zu können, und da andererseits

sehr schwache Säuren gegenüber mit Luft verdünntem Ammoniak nur partiell reagieren, so führte dies dazu, die Absorption des Ammoniaks aus einem Gemisch von Ammoniak und Luft bei verschiedenen Konzentrationen zu untersuchen.

Hierbei hat sich erwartungsgemäss ergeben, dass die Reaktion um so langsamer fortschreitet, je verdünnter das Ammoniak ist.

Somit lag es nahe, nach einem absoluten Masse für die Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, die hauptsächlich durch die Schwierigkeit, geeignete Apparate zu konstruieren, bedingt waren, gelang es endlich, die Absorption des Ammoniaks von bestimmter Konzentration durch den fein verteilten festen Körper annähernd genau durch Messung der Volumverminderung des Gases während der Absorption zu bestimmen. Versucht man nun, aus den durch Volumenverminderung bestimmten Ammoniakmengen Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln, so zeigt sich ein sehr überraschendes Resultat: dass man für diese Reaktion zwischen einem festen Körper und einem Gase, also in einem inhomogenen Systeme, unter ganz ähnlichen Bedingungen wie in einer homogenen Lösung Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit erhält.

Ist gegenüber einer kleinen Menge fester Substanz (echter Säure) ein so grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, dass die durch Absorption verschwundene Gasmenge nur einige Prozente des Gesammtvolumens beträgt, so kann die Ammoniak-Konzentration als konstant angesehen werden; wenn nun K eine Konstante, die „Absorptionskonstante“

darstellt, und x die nach t Minuten in Ammonsalz verwandelte Menge der festen Säure bedeutet, welche durch die Menge des nach t Minuten absorbierten Ammoniaks in ccm gemessen und bestimmt werden, und wenn schliesslich a die Gesamtmenge der festen Substanz bezeichnet oder was dasselbe ist, das Gesammtvolum des von ihr zu absorbierenden Ammoniaks in Kubikzentimetern, so gilt folgende Gleichung:

$$\text{(I)}\ K = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$$

Dies ist bekanntlich die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses I. Ordnung, in denen nur éin Stoff eine wesentliche Aenderung erleidet. Diese Gleichung, die bisher nur für homogene Systeme (meist Lösungen) als giltig erwiesen worden ist, gilt also auch für die betr. inhomogenen Systeme, und zwar nicht nur, wenn der feste Stoff mit einem grossen Ueberschuss des mit Luft verdünnten Ammoniaks reagiert, sondern auch, wenn er nur mit einer gleichmolekularen Menge von absolutem Ammoniak reagiert, da sich hierbei trotz der Absorption die Konzentration des Gases nicht ändert.

Reagieren ferner feste Stoffe (echte schwache Säuren) mit der gleichmolekularen Menge von mit Luft verdünntem Ammoniak, so gilt, was ebenso merkwürdig ist, analog wie für Lösungen, in denen sich die Konzentration zweier Stoffe ändert, die Gleichung zweiter Ordnung:

$$\text{(II)}\ K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)\ a}$$

in der die Buchstaben natürlich dieselbe Bedeutung

haben, wie in der Gleichung (I). Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass man das Einheitsvolum Ammoniakgas mit mindestens einem drittel Volum Luft gemischt reagieren lässt.

Bei grösserer Konzentration des mit Luft gemischten Ammoniaks ändert sich die Konzentration durch Absorption zu wenig; dadurch nähert man sich den Bedingungen einer Reaktion erster Ordnung und kann deshalb keine gut stimmenden Konstanten nach der Gleichung für den Prozess zweiter Ordnung erhalten.

Umgekehrt kann man aber auch Reaktionskonstanten erster Ordnung nicht nur bei Verwendung von völlig absolutem, sondern auch von mit etwas Luft verdünntem Ammoniak erhalten, wenigstens in den ersten Zeiten, da sich unter solchen Bedingungen natürlich erst gegen Ende der Reaktion, d. i. nach der Absorption von viel Ammoniak, die Konzentration der Gasphase merklich ändert.

Unter den Reaktionsbedingungen zweiter Ordnung kann man ebenso wie unter den Bedingungen erster Ordnung die Luftmenge innerhalb weiter Grenzen beliebig wählen, oder mit anderen Worten die „Anfangskonzentration“ variieren; man erhält dann andere, aber auch konstante Werte der Absorptionsgeschwindigkeit.

Dass die obigen Gleichungen erster und zweiter Ordnung zu Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit führen, wurde wie oben erwähnt, rein empirisch gefunden. So ist in der Gleichung zweiter Ordnung auch nicht der

Einfluss des Partialdruckes des reagierenden Gases enthalten. Die dementsprechend von Herrn *T. S. Moore* umgeformte Gleichung würde die folgende sein:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} + \frac{R}{a} \frac{x}{a-x}$$

in der R die Luftmenge bedeutet.

Die Rechnungen des Herrn *Moore* haben jedoch nach dieser Gleichung keine Konstante ergeben.

Da die beiden obigen Gleichungen für die Reaktion zwischen Ammoniak und zahlreichen festen Stoffen von sehr schwach saurer Natur (Phenolen und Oximen) gültig sind, so sollen sie in dieser Arbeit von nun ab der Einfachheit wegen als Gleichungen von Reaktionen erster und zweiter Ordnung bezeichnet werden. Jedoch geschieht dies mit dem ausdrücklichen Hinweis, dass die beiden Gleichungen hier nicht die sonst übliche Bedeutung zu besitzen brauchen und auch schwerlich besitzen können, da es sich in diesen inhomogenen Systemen um viel kompliziertere Reaktionsbedingungen handelt. Ueber den wirklichen Verlauf der Reaktion zwischen dem festem Stoff und dem Ammoniakgas, der vielleicht wohl wesentlich anders erfolgen könnte, soll an dieser Stelle absichtlich nicht eingegangen werden.

Der Einfachheit wegen werde der Wert K, die „Absorptionskonstante" bei Reaktionen erster Ordnung mit K I, und bei Reaktionen zweiter Ordnung mit K II bezeichnet und die zugehörige Konzentration des Ammoniaks in Prozenten eingeklammert daneben gesetzt.

So bedeutet z. B. $K^{I}_{(20\,\%)}$ die Absorptions-

konstante für die Reaktion erster Ordnung in 20 %
Ammoniak + 80 % Luft.

Für die Untersuchungen der Absorption nach erster Ordnung wurde je nach der Natur der Säure 100 %, 50 %, 20 %, 15 %, 10 % Ammoniak angewandt.

Für Reaktionen zweiter Ordnung wurden meist die Anfangskonzentrationen von 66 % und von 40 % gewählt.

Unter den Reaktionsbedingungen erster Ordnung geben fast alle Säuren konstante K-Werte. Je stärker die Säure ist, um so geringer wird zweckmässig die Konzentration des Ammoniaks gewählt. Noch notwendiger ist es, dass bei äusserst schwach sauren Wasserstoffverbindungen (die schwächer als Phenol sind) die Konzentration des Ammoniaks nicht unter eine gewisse Grenze sinkt; denn alsdann stellt sich bei Verwendung von 20 %igem und manchmal auch von 50 %igem Ammoniak statt totaler Salzbildung ein Gleichgewicht ($X.ONH_4 \rightleftarrows XOH, NH_3$) ein; dies bewirkt natürllch, dass die „Absorptionskonstante" alsdann gegen Ende der Absorption um so stärker abnimmt, je mehr sich das System dem Gleichgewichtszustande nähert.

Dies ist auch der Grund, warum solche äusserst schwachen Säuren nicht nach Reaktion zweiter Ordnung untersucht werden können; denn da bei dieser die Konzentration während der Absorption stark abnimmt, so wird bald eine so geringe Konzentration des Ammoniaks erreicht, dass die Reaktion verlangsamt wird und schliesslich nicht mehr fortschreitet.

Hingegen eignet sich umgekehrt die Reaktion zweiter Ordnnng fast ausschliesslich für solche Säuren,

die stärker sind, als das gewöhnliche Phenol, wie z. B. für Halogenphenole und für alle Säuren, deren Stärke durch Leitfähigkeit noch bestimmbar ist.

Im Folgenden soll zunächst der Nachweis geführt werden, dass nach Reaktion I. Ordnung solche sehr schwach sauren Körper, deren Stärke durch Leitfähigkeit nicht bestimmt werden kann, sich durch ihre verschiedenen Absorptionskonstanten gegenüber Ammoniak unterscheiden. Dies sei hier, im allgemeinen Teil, nur an einigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen illustriert.

Wie bekannt, ist von den drei Phenolen: Pseudocumenol, Phenol und p-Bromphenol, das Pseudocumenol gemäss seiner neutralen Reaktion am schwächsten, das Phenol stärker und das p-Bromphenol am stärksten sauer, was auch durch die in gleicher Reihenfolge zurückgehende Hydrolyse der drei Natriumsalze bestätigt wird. Dieselbe Reihenfolge zeigen die Absorptionskonstanten der drei Phenole in überschüssigem 50 %igem Ammoniak, denn es ist:

beim Pseudocumenol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0436$

„ Phenol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0783$

„ p-Bromphenol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}126.$

Diese grossen Unterschiede zwischen den Konstanten zeigen ferner, wie leicht und scharf man die Stärke sehr schwacher Säuren durch ihr Verhalten im festen Zustande gegen Ammoniak unterscheiden kann. Allerdings liegen Phenol und p-Bromphenol schon an der äussersten Grenze der Anwendbarkeit

der Ammoniakreaktion, da die Absorptionsgeschwindigkeit dieser beiden Phenole so gross ist, dass die genaue zeitliche Verfolgung der Absorption sehr erschwert ist. Günstiger liegen diese Verhältnisse bei solchen Säuren, die, wie Pseudocumenol, schwächer sind, als gewöhnliches Phenol. Die Stärke von solchen sehr wenig sauren Körpern annähernd zu bestimmen, war bis jetzt noch nicht möglich. Gerade hier, wo die Bestimmung der Dissociationskonstanten durch Leitfähigkeit aufhört, setzt die neue Methode ein. Auch hierfür sei vorläufig nur ein Beispiel angeführt, nämlich die Absorptionskonstanten der beiden stereoisomeren Benzaldoxime. Es ergab sich für

Benzantialdoxim $\begin{array}{r} C_6H_5.C.H \\ \| \\ HO.N \end{array}$ $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}00800$

Benzsynaldoxim $\begin{array}{l} C_6H_5.C.H \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.OH \end{array}$ $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}00077$

Letzteres ist also ungefähr zehn mal schwächer als ersteres. Dies stimmt damit überein, dass auch nach *Hantzsch* und *Davidson* zufolge der Hydrolyse der beiden Natriumsalze, Benzsynaldoxim viel schwächer erscheint, als Benzantialdoxim.

Da, wie oben angegeben, mit abnehmender Konzentration die „Absorptionskonstante" abnimmt, so können die Werte derselben natürlich keine absolute, sondern nur eine relative Bedeutung haben,

also nur zum Vergleich zweier Säuren unter gleichen Absorptionsbedingungen dienen.

Das Verhalten echter Säuren unter den Bedingungen der Reaktion zweiter Ordnung sei hier nur kurz erwähnt, da dies für den eigentlichen Zweck der Arbeit nur in geringem Masse in Betracht kommt. Dasselbe ist viel weniger charakteristisch als das unter den Absorptionsbedingungen erster Ordnung. Denn die Werte dieser Absorptionskonstanten liegen auch für Säuren mit ziemlieh verschiedenen Dissoziationskonstanten ziemlich nahe nebeneinander, wie folgende Beispiele zeigen:

Benzoesäure $K^{II}_{(40\,\%)} = 0,000820$

o-Chlorbenzoesäure $K^{II}_{(40\,\%)} = 0,00226$

Salicylsäure $K^{II}_{(40\,\%)} = 0,00348$

Nun entspricht zwar der geringeren Dissoziationskonstanten der Benzoesäure (K = 0,0060) im Vergleich zu der o-Chlorbenzoesäure (K = 0,132) auch eine geringere Absorptionskonstante, aber schon hier entsprechen sich die absoluten Werte nicht; denn die Dissoziationskonstante der Chlorbenzoesäure ist 22 mal, die Absorptionskonstante kaum 3 mal so gross wie die betr. Konstanten der Benzoesäure. Ferner ist die Absorptionskonstante der Salicylsäure sogar grösser als die der o-Chlorbenzoesäure, obgleich Chlorbenzoesäure zufolge ihrer Dissoziationskonstanten stärker als Salicylsäure ist.

Demnach ist also der absolute Wert der Absorptionskonstanten für einigermassen starke Säuren nicht mehr ein brauchbarer Massstab für ihre Stärke.

Es ist vielleicht anzunehmen, dass die Nichtübereinstimmung der Absorptionskonstanten starker Säuren mit deren Affinitätskonstanten auf sekundäre störende Einflüsse zurückzuführen ist, die bei den echten schwachen Säuren unmerklich geworden sind, da diese vollkommen die zu erwartende Reihenfolge der Absorptionskonstanten in Bezug auf ihre Stärke zeigen.

Als wesentlich gilt aber für alle Fälle:

Echte Säuren geben sowohl nach Reaktion erster wie zweiter Ordnung stets gute „Absorptionskonstanten,“ welche die Geschwindigkeit des Vorgangs

$$X.OH + NH_3 = X.ONH_4$$

unter den bestimmten Bedingungen charakterisieren. Diese *Konstanz* der Absorptionsgeschwindigkeit ist, wenigstens vorläufig, das wesentliche Charakteristikum echter Säuren, also nicht die absoluten Werte dieser Konstanten, die anscheinend durch die Natur des inhomogenen Systems, also durch die physikalischen Reaktionsbedingungen zwischen festem und gasförmigem Stoff sehr stark beeinflusst werden.

Pseudosäuren zeigen andere kompliziertere Verhältnisse.

Bezeichnet man eine Pseudosäure durch $X\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{H}$

und die zugehörige echte Säure, bezw. deren Ammonsalz mit X.OH, bezw. $X.ONH_4$ so lässt sich die Einwirkung des Ammoniaks auf Pseudosäuren in Bezug auf Anfangs- und Endzustand folgendermassen darstellen:

$$X\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + NH_3 \rightarrow X.ONH_4.$$

Die Salzbildung ist also durch eine intramolekulare Umlagerung bedingt; es ist demnach höchst wahrscheinlich, dass dieser komplizierte Vorgang auch in der Natur der „Absorptionskonstanten“ zum Ausdruck kommt. Dies ist in der Tat der Fall.

Die Verhältnisse liegen am einfachsten, wenn die Absorption des Ammoniaks in einer so stark überschüssigen Ammoniakatmosphäre erfolgt, dass deren Menge als konstant bleibend angesehen werden kann. Deshalb mögen zuerst behandelt werden:

I. Pseudosäuren und Ammoniak unter den Reaktionsbedingungen I. Ordnung,

zumal unter diesen Bedingungen Pseudosäuren meist am leichtesten als solche erkannt werden können.

Hierbei können verschiedene Erscheinungen auftreten. Der einfachste Fall werde erläutert am o-Nitrophenol, das wie alle Nitrophenole schon durch seine Farbänderung bei der Salzbildung seine Natur als Pseudosäure anzeigt.

Die Dissociationskonstante des o-Nitrophenols ist 0,000043, die des p-Chlorphenols ist 0,000002, also rund 20 mal kleiner als die des o-Nitrophenols. Dagegen sind die „Absorptions-Konstanten“

für o-Nitrophenol	für p-Chlorphenol
$K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0154$	$K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0710$

Es liegt also ein scheinbarer Widerspruch vor: das o-Nitrophenol mit einer 20 mal so grossen Dissociations-

konstanten besitzt eine 5 mal so kleine „Absorptionskonstante“ wie p-Chlorphenol [1]). Dieser scheinbare Widerspruch ist natürlich nur so zu lösen, dass das o-Nitrophenol eine Pseudosäure ist und dass die Umwandlung in das Ammonsalz der echten „Orthonitrophenolsäure“

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right. + NH_3 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\NOONH_4\end{matrix}\right.$$

eine merkliche Zeit erfordert.

Noch deutlicher als am o-Nitrophenol zeigt sich die Schärfe dieser neuen Methode an der Harnsäure, welche auch wie alle anderen Ureïde durch ihr Verhalten gegen Ammoniak als Pseudosäure erwiesen wurde. Harnsäure besitzt die für absolutes Ammoniak sehr kleine Absorptionskonstante

$$K^{I}_{(100\,\%)} = 0{,}000325$$

Diese Konstante ist rund 300 mal so klein, als die des Phenols, obgleich in wässriger Lösung Phenol bedeutend schwächer als Harnsäure ist. Wie beim o-Nitrophenol, so ist auch bei der Harnsäure deren

[1]) Auffallend könnte es scheinen, dass o-Nitrophenol langsamer als Chlorphenol absorbiert, weil es doch auch als echtes Phenol nach der üblichen Auffassung stärker sein sollte als Chlorphenol, da angeblich die Nitrogruppe am stärksten acidificierend wirkt. Doch ist diese letztere Ansicht wahrscheinlich nur indirekt richtig. Die Nitrogruppe wirkt wohl nur darum scheinbar stärker sauer, weil sie eine Umlagerung in eine isomere stärker saure Form ermöglicht. An sich scheint der Substituent in Orthostellung allgemein die Absorptionsgeschwindigkeit von Phenolen zu hindern, wonach auch o-Nitrophenol besonders langsam absorbiert. Diese Erscheinung wird von anderer Seite näher verfolgt werden.

sehr geringe Absorptionskonstante im Verhältnis zur Stärke der Säure nur dadurch erklärlich, dass die Absorption mit einer Umlagerung verbunden ist und dass diese Umlagerung Zeit bedarf. Man kann also den Satz aufstellen:

„Ist bei einer Wasserstoffverbindung die Absorptionskonstante für Ammoniak geringer als die einer etwa gleichstarken echten Säure unter denselben Umständen, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure."

Da nun beim o-Nitrophenol die Konstante nur 5 mal, bei der Harnsäure aber 300 mal geringer ist als sie sein sollte, so könnte vielleicht die Tendenz zur indirekten Salzbildung des o-Nitrophenols sich zu der der Harnsäure etwa wie 300 : 5 verhalten; oder es könnte Nitrophenol 60 mal so schnell durch Berührung mit Ammoniak isomerisiert werden — wobei allerdings anzunehmen wäre, dass sekundäre Einflüsse trotz der sehr verschiedenen Beschaffenheit der festen Körper nicht wesentlich für die Absorptionsgeschwindigkeit wären.

Die spezifische Eigentümlichkeit, schneller oder langsamer von der Pseudo-Form in die echte Säureform überzugehen, sei als grössere oder geringere „Umlagerungstendenz" bezeichnet. Man findet also durch diese neue Methode nicht nur, dass eine Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure ist, sondern auch ungefähr ihre relative Umlagerungstendenz.

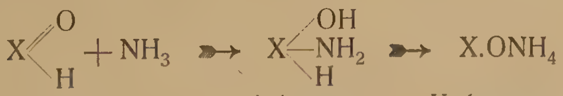
Die Umlagerungstendenz, die bei der Harnsäure sehr gering ist, kann aber auch sehr gross sein und führt dann zu etwas anderen Verhältnissen.

Für diesen Fall wird schon eine geringe Berührung des Ammoniaks genügen, um die Umlagerung zu bewirken. Dies gilt z. B. für Benzoylcyanamid, das in wässeriger Lösung etwa die Dissociationskonstante der Malonsäure, K = 0,17, hat, also schon durch Wasser weitgehend isomerisiert und ionisiert wird

$$C_6H_5CO.NH.CN \rightarrow C_6H_5.C(OH):N.CN$$

Da nun sicher der saure Charakter des ursprünglichen, nicht umgelagerten Benzoylcyanamids im Verhältnis zu dem der entstandenen Säure verschwindend gering ist, so würde der Körper, wenn er als unverändertes echtes Benzoylcyanamid reagieren würde, eine sehr kleine Absorptionskonstante zeigen müssen. Da aber nun der Körper eine grosse Neigung zum Uebergang in „Aci-Benzoylcyanamid" besitzt, so tritt zu der geringen Kraft, mit welcher echtes Benzoylcyanamid Ammoniak fixiert, eine zweite Kraft hinzu, das sehr starke Absorptionsvermögen der starken, durch Isomerisation entstehenden echten Säure. Deshalb wird in solchem Falle die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Zeit zunehmen.

Die Reaktion einer Pseudosäure auf Ammoniak ist also sowohl von der „Anlagerungstendenz" als auch von der „Umlagerungstendenz" abhängig; der Vorgang kann demnach chemisch etwa so dargestellt werden:



Pseudosäure — Anlagerungsprodukt — Umlagerungsprodukt (Ammonsalz)

Dazu sei bemerkt, dass man die erste Phase, die additive Absorption des Ammoniaks nicht nur chemisch

auf Bildung eines Additionsproduktes, sondern auch rein physikalisch auf Bildung einer festen Lösung des Ammoniaks in dem festen Körper zurückführen könnte, eine Auffassung, die manche Verhältnisse vielleicht etwas leichter erklären könnte.

Ferner sei daran erinnert, dass bei der Salzbildung einer Pseudosäure mit Ammoniak wirklich zwei Vorgänge nacheinander in einigen Fällen bereits nachgewiesen worden sind; denn nach *Hantzsch* und *Dollfus* absorbiert Nitrourethan in Benzollösung im Verteilungsapparat zwar augenblicklich die berechnete Menge Ammoniak, wird aber erst nach einiger Zeit als unlösliches Ammonsalz ausgefällt.

Somit wird bei dem Uebergange von Pseudosäuren durch Ammoniak in die Ammonsalze der isomeren echten Säuren primär eine Anlagerung und erst sekundär eine Umlagerung erfolgen; da nun diese beiden Vorgänge im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgen werden, so wird die wirklich beobachtete Absorptionsgeschwindigkeit sich aus zwei verschieden wirkenden Kräften zusammensetzen und deshalb im allgemeinen nicht konstant sein. Dem entspricht der durch zahlreiche Beobachtungen bestätigte Satz:

> Es giebt Wasserstoffverbindungen, welche keine konstanten Absorptionsgeschwindigkeiten besitzen. Solche Wasserstoffverbindungen sind Pseudosäuren.

Die Umkehrung dieses Satzes, wonach keine Pseudosäure eine Absorptionskonstante besitzen sollte,

ist jedoch nicht zulässig, wie denn z. B. dem o-Nitrophenol und der Harnsäure doch unter bestimmten Bedingungen Absorptionskonstanten zukommen, obgleich beide Pseudosäuren sind.

Dass dieser Fall eintreten kann, ergiebt sich aus folgender Weiterentwickelung obigen Gedankens.

Die Anlagerungsgeschwindigkeit kann entweder grösser, kleiner oder auch (annähernd) gleich sein der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Diesen drei Möglichkeiten entsprechen die folgenden drei Fälle:

I. Die Umlagerungstendenz ist kleiner als die Anlagerungstendenz; alsdann nimmt der Wert der Absorptionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab.

Von den verschiedenen hierher gehörigen Pseudosäuren sei an dieser Stelle nur ein Beispiel angeführt, nämlich:

sog. Oxyazobenzol = p-Chinonhydrazon
in 50% Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
19	8,0	0,00959
30	10,2	0,00825
40	11,6	0,00650
50	12,2	0,00640
60	12,8	0,00570
80	13,1	0,00497

II. Die Umlagerungstendenz ist (annähernd) gleich der Anlagerungstendenz; dann wird die Absorptionsgeschwindigkeit (annähernd) konstant sein, obgleich die Verbindung eine Pseudosäure ist; dies ist der Fall

bei den oben angeführten Beispielen des o-Nitrophenols und der Harnsäure.

III. Die Umlagerungstendenz ist grösser als die Anlagerungstendenz; alsdann wird der Wert für die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Zeit zunehmen, denn man wird sich diesen Vorgang etwa so zu denken haben:

Das an eine bestimmte Menge Pseudosäure angelagerte Ammoniak verwandelt eine grössere Menge derselben in echte Säure, etwa indem 1 Mol. Ammoniak 2 Mol. Pseudosäure zu echter Säure umwandelt und so saure Ammonsalze (2 XH, NH_3) bildet, wie solche bekanntlich in der Tat aus manchen Pseudosäuren, z. B. aus der Aethylnitrolsäure ($2CH_3.CN_2O_3H$, NH_3), entstehen. Die in dem sauren Ammonsalz bereits vorhandene echte Säure wird natürlich wieder rascher Ammoniak absorbieren. Dadurch wird die Absorptionsgeschwindigkeit zunehmen, also eine mit der Zeit wachsende Konstante ergeben.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Pseudosäuren sei als Beispiel nur angeführt

ψ-Violursäure

in 50% Ammoniak nach I. Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\%)}$
9	3,2	0,0059
12	6,4	0,0113
14	8,0	0,0130
16	9,2	0,0134
18	11,0	0,0154
20	12,5	0,0165
22	13,9	0,0176
24	15,6	0,0198

wozu bemerkt sei, dass im Sinne obiger Erklärung auch von der Violursäure saure Salze, z. B. ($2\,C_4N_3O_4H_3\,NH_3$) isoliert worden sind.

Auf Grund obiger Entwicklung kann man den Satz auf Seite 22 auch so aussprechen:

„Ergibt eine Wasserstoffverbindung bei der Ammoniakreaktion entweder mit der Zeit abnehmende oder mit der Zeit zunehmende Werte der Absorptionsgeschwindigkeit, so ist diese Verbindung eine Pseudosäure.“

Es hat sich nun aber gezeigt, dass auf eine Pseudosäure bei ihrem Verhalten gegen Ammoniak nicht nur einer der obigen Sätze Anwendung findet, sondern dass bei ein und derselben Pseudosäure unter verschiedenen Bedingungen verschiedene der oben entwickelten Möglichkeiten auftreten können. Wenn nämlich bei einer bestimmten Konzentration des mit Luft vermischten überschüssigen Ammoniaks die Absorptionsgeschwindigkeit einer Pseudosäure konstant ist, so wird diese Geschwindigkeit inkonstant und sinkt mit der Zeit, wenn die Konzentration des überschüssigen verdünnten Ammoniaks unter eine bestimmte Grenze sinkt.

Dies werde illustriert am Verhalten des Nitrourethans $COOC_2H_5.NH.NO_2$, das unzweifelhaft eine Pseudosäure ist. In 50% Ammoniak liefert Nitrourethan eine Konstante $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0110$, die 4 mal kleiner ist, als die eines der schwächsten Phenole, z. B. des Pseudocumenols $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0420$. Also

erweist sich schon hiernach das Nitrourethan, da seine Salze im Gegensatz zu den Phenolsalzen neutral reagieren, trotz des konstanten K-Wertes als eine Pseusäure mit sehr geringer Umlagerungstendenz. In der Tat nimmt der K-Wert des Nitrourethans in stark verdünntem, nämlich 10%igem, Ammoniak sehr stark ab, es sinkt nämlich:

$$K^{\mathrm{I}}_{(10\,\%)} \text{ von } K\,0{,}00335 \text{ bis } 0{,}00141.$$

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass durch die steigende Konzentration des Ammoniaks die Umlagerungstendenz einer Pseudosäure stärker wächst, als die Anlagerungstendenz.

Auf Grund derartiger Beobachtungen muss man auch zu der Ansicht gelangen, dass die Umwandlung von Pseudosäuren in die Ammonsalze echter Säuren in in erster Linie von der Konzentration des Ammoniaks abhängt und dass sie nicht, wie *Hantzsch* und *Dollfus* annahmen, durch die Anwesenheit von Wasser (Bildung von katalytisch wirkendem Ammoniumhydrat) bewirkt wird. Dass das Wasser thatsächlich nicht die Umlagerung bewirkt, geht daraus hervor, dass Pseudosäuren mit feuchtem Ammoniakgas nicht nur nicht rascher, sondern sogar langsamer als mit trockenem Ammoniak reagierten. Es wäre also vielleicht die Nichtfällbarkeit der Ammonsalze aus benzolischer Lösung von Pseudosäuren und deren Fällbarkeit aus ätherischer Lösung vielleicht dadurch zu erklären, dass das Wasser in der ätherischen Lösung die Konzentration des Ammoniaks erhöht und so die Umlagerung und die sich daran schliessende Ammonsalzbildung beschleunigt, während dies in der ben-

zolischen Lösung wegen der Abwesenheit von Wasser nicht stattfinden kann. Auch könnten diese Erscheinungen damit zusammenhängen, dass die betreffenden Ammonsalze in Aether noch weniger löslich sind, als in Benzol.

Endlich hat sich für viele Pseudosäuren — aber auch nur für Pseudosäuren und auch nur für solche mit wachsender Absorptionsgeschwindigkeit — noch eine ebenso einfache als merkwürdige Regel ergeben; für dieselben gilt nämlich die einfache Beziehung, dass die Menge des absorbierten Ammoniaks proportional der Zeit ist.

Unter Verwendung der üblichen Bezeichnungen gilt also, wenn diese „Konstante der Pseudosäure" $K\psi$ genannt wird, die Gleichung:

$$\frac{x}{t} = K\psi$$

Es ist dies bekanntlich dieselbe Gleichung, nach der die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit (z. B. eines Metalls in einer Säure) erfolgt, wenn dessen Oberfläche annähernd konstant bleibt.

Als Beispiel diene folgende Tabelle:

ψ-Violursäure

in 50% Ammoniak nach I. Ordnung:

Minuten	ccm	K_ψ^I (50%)
18	11,0	0,61
20	12,5	0,62
22	13,9	0,63
24	15,6	0,65

Diese Gleichung wurde ebenfalls empirisch gefunden:

Als die Zeiten und die während dem absorbierten Cubiccentimeter Ammoniak in einem Koordinatensystem graphisch aufgetragen wurden, ergaben die echten Säuren Kurven, dagegen die Pseudosäuren mit ansteigendem $K^{(I)}$ gerade Linien.

Die beifolgende graphische Darstellung zeigt dies sehr deutlich [1]).

2. Pseudosäuren und Ammoniak unter den Reaktionsbedingungen II. Ordnung.

Aus dem Verlauf der Reaktion mit der gleich molekularen Menge verdünntem Ammoniak, wobei also echte Säuren Reaktionskonstanten nach einem Prozess II. Ordnung ergeben, berechnen sich für Pseudosäuren (ganz ähnlich wie aus dem Reaktionsverlauf I. Ordnung) je nach den Bedingungen entweder konstante oder zunehmende, oder endlich abnehmende Werte für K.

---

[1]) Wie oben entwickelt wurde, ist die Zunahme für $K^{(I)}$ nur möglich, wenn das Ammoniak auf die Absorption beschleunigend wirkt. Da nun die Grösse dieser beschleunigenden Wirkung abhängig von der Umlagerungstendenz des Körpers ist und die Grösse von $K\phi$ der Ausdruck der Beschleunigung ist, so ergibt sich aus dem Vergleich der verschiedenen Werte von $K\phi$ bei verschiedenen Pseudosäuren unter gleichen Bedingungen das relative Verhältnis ihrer Umlagerungstendenz.

Bemerkenswert ist endlich, dass mit zwei Ausnahmen (Senfölessigsäure und m-Nitro-p-Kresol) bisher nur solchen Pseudosäuren konstante und relativ grosse Werte von $K\phi$ zugehören, die auch relativ grosse Dissociationskonstanten besitzen. Die durch $K\phi$ zum Ausdruck kommende Umlagerungstendenz gegenüber Ammoniak und die durch K dargestellte Dissociationstendenz durch Wasser scheinen also in Beziehung zu einander zu stehen.

Wie schon früher erwähnt, eignet sich die Reaktion II. Ordnung hauptsächlich zur Untersuchung sehr starker echter Säuren, die so weitgehend ionisiert sind, dass deren Affinitätskonstanten überhaupt nicht mehr bestimmt werden können.

Ebenso können unter den Reaktionsbedingungen II. Ordnung gerade diejenigen Pseudosäuren als solche erkannt werden, die sich zu so starken echten Säuren umlagern, dass deren Affinitätskonstante sehr gross oder gar nicht mehr bestimmbar ist. Dies ist z. B. beim Trinitrophenol der Fall, welches von *Hantzsch* bereits durch die Beziehungen zwischen der Farbe der freien Wasserstoffverbindung und der ihrer Salze, sowie durch seine eigentümliche Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol als Pseudosäure erkannt worden ist. Hier lieferte die Ammoniakreaktion in der von *Hantzsch* und *Dollfus* angewandten Form wegen zu grosser Umlagerungstendenz des Trinitrophenols kein positives Ergebnis. Durch die neue Form der Ammoniakreaktion erweist sich aber auch festes Trinitrophenol als Pseudosäure; denn seine Absorptionsgeschwindigkeit ist nicht konstant; so steigt z. B. $K^{II}_{(40^0{}_0)}$ von 0,00104 bis 0,00153.

Wie dieses Beispiel zeigt, kann man also durch diese neue Methode auch diejenigen Pseudosäuren als solche nachweisen, welche sich bis jetzt durch ihre grosse Umlagerungstendenz und durch die Stärke der aus ihr entstehenden echten Säure der Untersuchung durch die unter anderen Bedingungen angestellte Ammoniakreaktion entzogen haben.

Aus der bisherigen Entwicklung ergiebt sich für die Praxis folgendes Verfahren zur **Diagnose von Pseudosäuren**:

Zunächst wird der fragliche Körper in 50 % igem Ammoniak[1]) nach Reaktion I. Ordnung untersucht.

1. Ergiebt die Berechnung zu- oder abnehmende Werte für $\overset{I}{K}_{(50\,\%)}$ so ist der Körper eine Pseudo-säure.

2. Ergibt die Berechnung eine Konstante, so wird der Körper in 20 % igem oder (bei sehr starker Umlagerungstendenz) in 10 % igem Ammoniak untersucht; berechnen sich alsdann abnehmende K-Werte, so ist der Körper eine Pseudosäure.

3. Geht die Reaktion in 50 % igem Ammoniak so schnell vor sich, dass die Absorption nicht mehr genau gemessen werden kann, so untersucht man den Körper nach Reaktion zweiter Ordnung mit einer Anfangskonzentration von etwa 66 % Ammoniak.

a) Ergibt die Berechnung zu oder abnehmende Werte für $\overset{II}{K}_{(66\,\%)}$, so ist der Körper ebenfalls eine Pseudosäure.

b) Ergibt die Berechnung eine Konstante, so wird der Körper wieder in einer geringeren Anfangskonzentration, meist von 40 % untersucht.

Ergibt der Körper ein abnehmendes $\overset{II}{K}_{(40\,\%)}$, so ist der Körper wiederum eine Pseudosäure.

---

[1]) Genaue Angaben der Konzentration sind darum gemacht worden, weil dieselben sich am geeignetsten für die Untersuchung erwiesen haben. Natürlich können auch auch etwas andere Konzentrationen gewählt werden.

4. Geht die Reaktion in 50%igem Ammoniak so langsam vor sich, dass die Geschwindigkeit nicht genau bestimmt werden kann, so wird der Körper in 100%igem Ammoniak (also nach erster Ordnung) untersucht. Ergibt die Berechnung einen Wert für $K^{I}_{(100\%)}$, der geringer ist als $K^{I}_{(100\%)}$ des Phenols, so ist der Körper — natürlich immer unter der Voraussetzung, dass er überhaupt in ein Ammonsalz überzuführen ist, — eine Pseudosäure.

Dies gilt auch für den Fall, dass unter diesen Bedingungen ansteigende oder abnehmende Werte für $K^{I}_{(100\%)}$ erhalten werden.

Auf Grund dieser Diagnose sind nun, wie die am Schluss folgende Tabelle zeigt, alle Körper, die bis jetzt schon von *Hantzsch* als Pseudosäuren erkannt worden sind, auch durch die neue Methode als solche erwiesen worden. Ebenso sind aber auch zahlreiche tautomere Stoffe von bisher unbekannter Konstitution als Pseudosäuren nachgewiesen und dadurch ihre Strukturformeln bestimmt worden.

Als besondere Stütze für die richtige Deutung der durch die neue Form der Ammoniakreaktion gewonnenen Resultate ist hervorzuheben (wie auch in der Tabelle zum Ausdruck kommt) dass ein und dieselbe Wasserstoffverbindung durch verschiedene, z. T. ganz heterogenen Gebieten entnommene Methoden übereinstimmend als Pseudosäuren erkannt worden sind, nämlich:

1. Durch die Ammoniakreaktion in indifferenter Lösung. [1])

---

[1]) Hantzsch und Dollfus, Berl. Berichte 35, 225.

2. Durch die abnormen Beziehungen zwischen ihrer Dissoziationskonstanten und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze.[1])

3. Durch die abnorme Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur.[2])

4. Durch den abnormen (zu geringen) Rückgang der Leitfähigkeit im Vergleich zu dem Leitfähigkeitsrückgang etwa gleich starker echter Säuren in wässrigem Alkohol.[3])

5. Durch die verschiedene Farbe der Wasserstoffverbindungen und ihrer Alkalisalze.[4])

Dadurch, dass diese zum Teil ganz verschiedenen Diagnosen von Pseudosäuren stets zu demselben Resultat führen, wird jede dieser Methoden durch die andere gestützt. Der Hauptwert der neuen Form der Ammoniakreaktion liegt jedoch gegenüber den anderen Methoden erstens darin, dass sie ausnahmslos auf alle Körper, welche Ammonsalze zu bilden vermögen, anwendbar ist, und zweitens darin, dass sie auch für die festen Körper als solche gilt, also unter Ausschluss jedes Lösungsmittels, durch das eventuell bereits eine Umlagerung erfolgen könnte. Voraussetzung ist natürlich, dass aus den betreffenden Wasserstoffverbindungen überhaupt Ammonsalze zu erhalten oder wenigstens indirekt nachzuweisen sind.

---

[1]) Hantzsch und Barth, Berl. Berichte 35, 210.
[2]) Guinchard, Berl. Ber. 32, 1723.
[3]) Hantzsch und Voegelen, Berl. Ber. 35, 1001.
[4]) Hantzsch, Berl. Ber. 32, 515.

Experimenteller Teil.

Methoden zur Ausführung der Ammoniakreaktion bei festen Körpern.

Vorbereitung der Substanz.

Es wird 1 Millimol (d. i. 1/1000 Grammmolekül) der Substanz abgewogen, mit etwa 1/10 g Glaswolle oder Glaspulver in einer Achatreibschale fein zerrieben und ohne Verlust in ein Glasröhrchen von 2½ cm Länge und 5 mm Durchmesser gebracht. Letzteres wird alsdann an beiden Seiten mit Glaswolle lose verstopft. Durch das Verreiben mit Glaswolle soll die Substanz möglichst gleichmässig verteilt werden; auch soll dadurch das bisweilen eintretende und störend wirkende Zusammenschmelzen oder Zusammenbacken während der Absorption des Ammoniaks möglichst verhindert werden.

Flüssigkeiten wurden für die Untersuchung mit Glaswolle aufgesaugt und dann ebenso wie feste Körper behandelt.

Apparat für Reaktion I. Ordnung in absolutem Ammoniak.

(siehe Fig. II der Tafel am Schluss).

Das Eudiometer a wird, unter Oeffnung des Hahnes c, zuerst in den mit Quecksilber gefüllten Standcylinder

b eingetaucht und so mit Quecksilber vollständig gefüllt. Hierauf wird Hahn c unter Quecksilber geschlossen, das Eudiometer vorsichtig gehoben und an einem Stativ festgeklemmt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass das aus dem Ammoniakentwickler oder am besten aus der Ammoniakbombe entweichende und getrocknete Gas über Wasser völlig absorbiert wird, also luftfrei ist, wird e mit dem Gasschlauch verbunden, c geöffnet und das Ediometer mit Ammoniak gefüllt, bis das Quecksilberniveau innen und aussen gleich ist. Alsdann wird der Hahn c und die Ammoniakbombe geschlossen.

Nunmehr wird die Substanz in dem eben beschriebenen Röhrchen unter Quecksilber in das Eudiometer hineingebracht. Das Röhrchen stellt sich ziemlich aufrecht und ist nur durch die obere Oeffnung der Einwirkung des Ammoniaks zugänglich, da die untere durch Quecksilber abgesperrt ist. Die Absorption beginnt sofort, denn das Quecksilber im Eudiometer steigt. Um eine Ablesung zu machen, wird das Quecksilber im Eudiometer durch Senkung des letzteren in den Cylinder auf das Niveau des äusseren Quecksilbers gebracht und alsdann die Zeit und die absorbierten Kubikcentimeter Ammoniak notiert. Die Temperatur bleibt während der meist kurzen Versuchsdauer so gut wie konstant, wenn der Arbeitsraum den bekannten Bedingungen für gasanalytische Arbeiten entspricht.

Der Apparat für Reaktion II. Ordnung besitzt dieselbe eben beschriebene einfache Form und unterscheidet sich nur dadurch, dass je nach der erforderlichen Konzentration Eudiometer von verschiedenem Volum verwendet werden. Da es sich bei

vorliegenden Untersuchungen lediglich um die Konzentration 40% und 66% handelte, so waren nur zwei Eudiometer in Gebrauch. Das eine für 40% Ammoniak enthielt 60 ccm, das andere für 66% Ammoniak nur 35 ccm. Da das dem abgewogenen Millimol des Körpers entsprechende Millimol Ammoniak ein Volumen von 23,5 ccm bei der durchschnittlichen Versuchstemperatur von 14° und 760 mm Druck erfüllt, so wurde dieses Normalvolumen allen Untersuchungen und Berechnungen zu Grunde gelegt.

Auf feinere Einstellung konnte verzichtet werden,

1. weil geringe Aenderungen der Temperatur und des Druckes zufolge besonders angestellter Versuche auf die Konstanten keinen merklichen Einfluss ausüben und alle Untersuchungen zwischen 13° und 16°, meist bei 14° ausgeführt wurden;

2. weil es sich nur um relative Messungen und Geschwindigkeitskonstanten handelte.

Um die Konzentration der „Ammoniak-Luft" bei jedem Versuche gleichmässig herzustellen, wurde noch ein dritter sehr einfacher Apparat konstruiert. Derselbe ist in Fig. II a wiedergegeben und besteht aus einem Messcylinder von 23,5 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen r verschlossen ist. Bei a ist ein Scheidetrichter von etwa 50 ccm Inhalt eingesetzt, bei x ein kapillares Glasröhrchen mit Hahn, das am Ende ein Gummistückchen l trägt.

Um die bestimmte Konzentration in dem Eudiometer herzustellen, wird dasselbe bis zur Marke 23,5 ccm in den Standcylinder b von Fig. II eingetaucht, wobei c geöffnet ist. Hierauf wird der Hahn c ge-

schlossen und a gehoben, so dass der untere Rand gerade noch in das Quecksilber taucht. Nun wird der Cylinder II a mit absolutem Ammoniak gefüllt, die Hähne o und b geschlossen und in den kleinen Scheidetrichter etwa 40 ccm Quecksilber gefüllt. Wird jetzt l von Fig. II a mit e von Fig. II verbunden und die Hähne c (II), b und o geöffnet, so strömt das Ammoniak aus dem kleinen Apparat in das Eudiometer indem das aus dem Scheidetrichter einfliessende Quecksilber den kleinen Cylinder (Fig. II a) anfüllt. Sobald das Quecksilber durch b bis e herübergetreten ist, wird c geschlossen. Durch öfteres Auf- und Niederbewegen des Eudiometers wird Ammoniak und Luft gemischt. Hierauf ist der Apparat zum Versuche fertig.

Apparat für Reaktion I. Ordnung in verdünntem Ammoniak.
(Fig. I und I a).

Dieser wichtigste, weil in den meisten Fällen verwandte Apparat hat erst nach vielen vergeblichen Versuchen in die geeignete Form gebracht werden können, da besonders die Herstellung eines grossen Volums Ammoniak von bestimmter Konzentration in einem zur Absorption geeigneten Gefäss schwieriger war, als es den Anschein hat. Der Apparat besteht aus einer Wulff'schen Flasche B mit 3 Tuben a, b, c und einem bei a luftdicht eingesetzten Scheidetrichter A von mindestens 1 L (im vorliegenden Falle 1150 ccm)[1])

[1]) Das Volumen ist deshalb so gross zu wählen, damit die Konzentrationsänderung des Ammoniaks durch Absorption keinen merklichen Fehler giebt. So sinkt z. B. die Konzen-

der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschlossen werden kann. Durch die eine (rechte) Bohrung ist eine dreimal rechtwinklig gebogene kapillare Glasröhre g gesteckt, die bei i durch einen Glashahn verschlossen werden kann. Durch die andere (linke) Bohrung ist eine ebenfalls kapillare Glasröhre gesteckt, die bei t ein durch einen Quetschhahn verschliessbares Stückchen Patentschlauch trägt. Bei s ist dasselbe über ein kurzes kapillares Glasröhrchen gezogen, das wiederum durch e mit dem Glasrohr d luftdicht, aber beweglich, in Verbindung steht und ebenfalls bei d durch einen Glashahn absperrbar ist. Dasselbe ist durch einen Gummistopfen gesteckt, der sich in c befindet. In b befindet sich eine durch Gummistopfen luftdicht eingesetzte Röhre m, die einen durch Quetschhahn h verschliessbaren Patentschlauch trägt.

Die Funktionen des Apparates sind folgende:

B ist das Reservoir für das absolute Ammoniak, A der Behälter für das mit Luft verdünnte Ammoniak, in dem die Absorption stattfindet. I a ist ein Manometer, durch welches die in A durch Absorption verschwundenen Ammoniakvolumina gemessen werden. Um zunächst das Reservoir B mit absolutem Ammoniak zu füllen, wird die Schlauchverbindung bei

---

tration bei 50 % NH_3 nnd 1 Millimol Substanz entsprechend 23,5 ccm Ammoniak nach Beendigung der Reaktion nur um 4 %. Wie auf S. 39 bei Ermittelnng der Fehler gezeigt werden wird, hat eine solche Konzentrationsänderung nur einen ganz geringen Einfluss auf die Konstante. Die Wahl eines noch grösseren Gasvolumens hat eine zu grosseUngenauigkeit bei der Ablesung zur Folge, die dann auch in den Werten der Konstanten hervortritt.

s gelöst und mit einer Ammoniakbombe verbunden. Nach dem Oeffnen des Hahnes d wird das Gummistück bei h mit einem Glasrohr verbunden, das in eine Flasche mit Wasser taucht. Wird nun h und dann die Bombe vorsichtig geöffnet, so strömt das Ammoniak durch B und schliesslich in die Flasche mit Wasser. Sobald alles Ammoniak in der Flasche absorbiert wird, schliesst man die Hähne d und h sowie die Bombe und hat somit jetzt in B absolutes (luftfreies) Ammoniak. Während der eben beschriebenen Operation wird durch A vermittelst eines Trockenapparates und einer Wasserstrahlpumpe trockene kohlensäurefreie Luft gesaugt. Nunmehr wird im Scheidetrichter B eine Ammoniakatmosphäre von bestimmter Konzentration folgendermassen dargestellt: Man giesst in den Scheidetrichter A mit 1150 ccm Inhalt soviel ccm Quecksilber, als man ccm absolutes Ammoniak hineinbringen will, also z. B. für Herstellung von 50 %igem Ammoniak 575 ccm Quecksilber. Hierauf wird die nach oben beschriebener Weise in das kleine Glasrohr eingefüllte Substanz (1 Millimol) in ein zweites dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen und auf das Quecksilber in A geworfen, dann der doppelt durchbohrte Gummistopfen r fest auf den Scheidetrichter aufgesetzt und die Glasröhren durch Gummistückchen so verbunden, wie es Fig. I zeigt. Jetzt wird i geschlossen und sehr schnell nach einander t, d und z geöffnet. Das Quecksilber fliesst in die Flasche B, verdrängt das gleiche Volumen des Ammoniaks, das durch d, e, s, t, k nach A strömt. Sobald alles Quecksilber nach B geflossen ist, werden die Hähne z, d, t schnell ge-

schlossen, die Verbindung s gelöst, der Scheidetrichter A aus den Tubus a herausgehoben und an einem Stativ befestigt. Der Apparat ist nun zum Versuch fertig. In dem Augenblicke, wo die Absorption beginnen soll, wird der Scheidetrichter kräftig geschüttelt, bis das als Hülle dienende dünnwandige Röhrchen zertrümmert ist und sofort durch l mit dem Manometer Ia bei v verbunden. Dieser Moment ist als Anfang der Absorption mit $t = o$ zu notieren. Jetzt wird i geöffnet; das Quecksilber beginnt im linken Schenkel von Ia in Folge der Absorption zu steigen. Es wird nun bei y unter Notierung der Minuten während der ganzen Versuchsdauer Quecksilber nachgefüllt bis die beiden Quecksilbersäulen gleiches Niveau haben, was durch den Schieber p kontrolliert und an der Millimetereinteilung abgelesen wird. Die Manometerröhren sind so kalibriert, dass 2,5 Centimeter Rohrlänge einem Kubikcentimeter entsprechen. Hierdurch wird die Ablesung bis auf mindestens $^1/_{10}$ ccm genau.

Ermittelung der Fehler.

Bei den Apparaten II und IIa sind die Fehlerquellen sehr gering, schon wegen der Einfachheit der Konstruktion. Temperaturfehler sind nicht zu bemerken. Im Gegenteil hat es sich gezeigt, dass die Konstanten bei der Reaktion nach zweiter Ordnung sehr wenig empfindlich sind, denn selbst durch eine Veränderung des Ammoniakvolums um 2 ccm wird die Konstante kaum verändert. Etwas anders ist es beim Apparat für Reaktionen erster Ordnung in verdünntem Ammoniak (Fig. I und Ia). Gemäss seiner grösseren Kompliziertheit haften ihm natürlich

grössere Fehlerquellen an. Indessen spielt der Temperaturfehler auch hier, obgleich er bei einem so grossen Gasvolumen doch stark hervortreten sollte, gar keine Rolle, da der Scheidetrichter sehr dickwandig ist und daher bei der schlechten Wärmeleitung des Glases die Temperatur des Gasvolumens sehr lange konstant hält. Sogar äussere Temperaturdifferenzen von mehr als 1^0 innerhalb 5 Stunden bringen keine merkliche Aenderung des Gasvolumens hervor.

Ziemlich beträchtlich sind allerdings die Schwankungen der Konzentration der nach obigem Verfahren hergestellten Mischung von Ammoniak und Luft. Mehrere Titrationen ergaben, dass der Konzentrationsfehler zwischen 1 % und 5 % der Gesamtmenge des Ammoniaks schwankt. Trotzdem üben diese ziemlich grossen Abweichungen nachweislich auf die Konstanten nur einen unwesentlichen Einfluss aus, da sie sich höchstens um 2 Einheiten in der zweiten Stelle verändern.

Der Fehler, der durch die Diffusion des Ammoniaks aus dem Scheidetrichter in das Manometer entsteht, ist, wie auch durch Titration ermittelt wurde, vollkommen zu vernachlässigen, da er weniger als 0,01 % ausmacht.

Zur Erläuterung der Rechuungen und Tabellen sei bemerkt, dass statt der Menge der festen Substanz, die stets 1 Millimol beträgt, also statt a = 0,001 stets das durch diese zu absorbierende Ammoniakvolumen von 23,5 ccm in die Rechnnng eingesetzt worden ist. Die nach t Minuten in Reaktion getretenen Mengen X ergaben sich aus den durch Absorption verschwundenen Kubikzentimeter Ammoniak; sie sind

in der zweiten Kolonne der Tabellen unter der Ueberschrift Kubikcentimeter aufgeführt.

Bei der Berechnung der Absorptionskonstanten aus dem absorbierten Ammoniakvolum zeigen sich meist ähnliche Verhältnisse wie bei der Berechnung analoger Konstanten, so z. B. der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern durch Basen. Hier wie dort sind aus den Anfangs- und Endwerten häufig keine gut stimmenden Konstanten zu berechnen. Die Anfangswerte sind meistens zu hoch. Die Vermutung, dass dies vielleicht seinen Grund in der Oberflächenabsorption hat, wird dadurch gestützt, dass dann, wenn die Substanz nicht in den engen Glasröhrchen mit der Ammoniakatmosphäre in Berührung gebracht, sondern durch Zertrümmerung eines sie enthaltenden dünnwandigen Gläschens im Scheidetrichter zerstäubt wurde, schon in den ersten Minuten etwa die Hälfte der berechneten Ammoniakmenge absorbiert wurde. Alsdann ergab auch die Berechnung bis zu diesem Punkte inconstante und viel zu grosse Werte für K.

Änderungen der Dimensionen des Röhrchens führen allerdings auch zu Änderungen der Grösse von K; dieselben sind aber für den vorliegenden Zweck insofern unwesentlich, als es sich hier in erster Linie nur um den Nachweis des Vorhandenseins einer Absorptionskonstanten und deren ungefähre Grössenordnung handelt und nur in zweiter Linie um deren absoluten Wert.

Verhalten fester Körper von verschiedener Konstitution gegen Ammoniak.

Indifferente Körper.

Stoffe, die keine Säuren sind und auch keine Ammonsalze (weder direkt noch indirekt) zu bilden vermögen, verhalten sich, wie schon erwähnt, auch gegen Ammoniak indifferent.

So bleiben namentlich auch Ketone und Aldehyde, trotzdem sie bekanntlich unter anderen Bedingungen mit Ammoniak reagieren, doch in einer Atmosphäre von absolutem Ammoniak selbst viele Tage hindurch unverändet. Als Beispiele seien angeführt:

Aceton, Benzil, Benzoylaceton, Acetophenon, Benzoin, Anisaldehyd (der statt des leicht veränderlichen Benzaldehyds gewählt wurde).

I. Echte Säuren.

lassen sich — wenn nicht die Absorption durch Oberflächenwirkung (Bildung eines undurchdringlichen Ueberzuges von Ammonsalz) mechanisch erschwert oder gehindert wird — vollständig durch Ammoniak in Ammonsalze überführen; dies gilt, was bemerkenswert ist, sogar für äusserst schwache, nicht einmal mehr sauer reagierende echte Säuren wie Oxime z. B. Anisaldoxim und Phenole z. B. Pseudocumenol und Naphtol in einer Atmosphäre von absolutem Ammoniak.

Die Absorptionkonstanten sind sogar, wie schon bemerkt, relativ am schärfsten und zugleich am charakteristischsten für äusserst schwache Säuren; bei etwas stärker sauren Stoffen wachsen sie langsamer als man erwarten sollte und erreichen schon bei Säuren von der Stärke der halogensubstuierten Phenole

einen Grenzwert, der wohl durch die physikalischen Ursachen, d. i. durch die Reaktionsbedingungen zwischen einem gasförmigen und einem festen Körper bedingt ist.

a) Starke Säuren.

Dieselben mussten sämmtlich unter den Reaktionsbedingungen eines Prozesses zweiter Ordnung, also in einer Atmosphäre der gleichmolekularen Menge eines durch Luft verdünnten Ammoniaks untersucht werden, weil sie mit überschüssigem, auch stark verdünntem Ammoniak, also nach erster Ordnung so schnell reagieren, dass ihre Absorptionsgeschwindigkeiten mittelst des Apparates für Reaktion erster Ordnung nicht mehr gemessen werden können.

Untersucht wurden nur wenige starke Säuren; denn da die Absorptionskonstanten aus den oben erwähnten Gründen um so weniger charakteristisch sind, je stärker die Säuren sind und da sie ausserdem für die Unterscheidung von echten und Pseudosäuren wenig in Betracht kommen, so sollte eigentlich nur gezeigt werden, dass sich auch für starke Säuren Geschwindigkeitskonstanten der Ammoniakabsorption nach der Gleichung zweiter Ordnung berechnen lassen.

Benzoesäure.

Anfangskonzentration 66 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{II}_{(66\,\%)}$	
9	6,5	0,00267	Mittel 0,00271
10	7,0	0,00270	
14	8,5	0,00263	
17	9,5	0,00266	
22	11,2	0,00289	

Anfangskonzentration 40 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K II (66 %)	
28	6,9	0,000940	
43	8,8	0,000860	
56	9,6	0,000824	Mittel 0,000823
63	10,2	0,000826	
68	10,6	0,000835	
85	11,7	0,000820	
94	12,2	0,000832	

Diese Werte zeigen einerseits unzweideutig, dass die Reaktion nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x).a}$ vor sich geht; andererseits auch, dass die Absorptionsgeschwindigkeit bei Abnahme der Anfangskonzentration ebenfalls abnimmt.

o-Chlorbenzoesäure.

Anfangskonzentration 40 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K II (40 %)	
39	12,6	0,00218	Mittel 0,00226.
45	13,3	0,00221	
57	14,2	0,00218	
68	15,3	0,00239	
76	15,6	0,00234	

m-Nitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration 66 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(66\%)}^{II}$	
10	7,5	0,00300	Mittel 0,00330.
11	8,1	0,00309	
13	9,2	0,00324	
16	10,7	0,00360	
17	11,1	0,00367	
21	12,6	0,00322	

Salicylsäure.

Anfangskonzentration 66 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(66\%)}^{II}$	
10	8,6	0,00333	Mittel 0,00348
11	9,1	0,00343	
12	9,6	0,00348	
13	10,0	0,00355	
20	12,7	0,00345	

Vergleicht man die K-Werte dieser drei Säuren unter gleichen Bedingungen;

$K_{(66\%)}^{II}$ für $C_6H_5.COOH = 0,00272$

$m\text{-}NO_2.C_6H_4.COOH = 0,00330$

$o\text{-}HO.C_6H_4.COOH = 0,00348$

$K_{(40\%)}^{II}$ für $C_6H_5.COOH = 0,00830$

$o\text{-}Cl.C_6H_4.COOH = 0,00226$

so erkennt man zwar noch, dass negative Substituenten die Absorptionskonstante vergrössern; doch ist diese Wirkung im Gegensatz zu dem grossen Einfluss dieser Substituenten auf die Dissoziationskonstante nur sehr gering; wohl aus dem bereits mehrfach erwähnten Grunde: Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Gase und einem festen Körper wird eine obere Grenze besitzen und dadurch für Stoffe mit grossen Absorptionskonstanten um so geringere Differenzen zeigen, je mehr sich die Konstanten dieser Grenze nähern.

Dieselbe Erscheinung kehrt wieder beim Vergleich zwischen Mono- und Trichloressigsäure.

Monochloressigsäure.

Anfangskonzentration 40 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K^{II} (66 %)	
20	7,0	0,00135	Mittel 0,00130
38	9,4	0,00117	
51	11,6	0,00135	
78	13,5	0,00133	

Trichloressigsäure.

Anfangskonzentration 40 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K^{II} (40 %)	
15	7,8	0,00213	
22	9,0	0,00186	Mittel 0,0181
25	9,5	0,00181	
28	9,9	0,00175	
34	11,0	0,00180	
37	11,4	0,00179	
39	11,8	0,00185	
43	12,2	0,00185	

Die sehr viel stärkere Trichloressigsäure besitzt hiernach zwar auch die grössere Absorptionskonstante; allein letztere ist unter gleichen Bedingungen noch nicht einmal doppelt so gross, als die der Monochloressigsäure, während doch ihre Dissoziationskonstante rund 1000 mal so gross als die der letzteren ist.

Diese Bestimmungen an starken Säuren zeigen also, dass die Differenz der Absorptionskonstanten und damit die Unterscheidung abnimmt mit dem Wachstum der Dissoziationskonstanten.

Für die Unterscheidung echter Säuren und Pseudosäuren ist aber die absolute Grösse der Absorptionskonstanten unwesentlich. Wichtig ist nur, dass sich für alle echten Säuren eine konstante Absorptionsgeschwindigkeit ermitteln lässt — vorausgesetzt, dass sie überhaupt glatt Ammoniak absorbieren.

Einige Säuren, wie z. B. Tribromphenol erzeugen aus mechanischen Ursachen (durch Zusammenschmelzen und wieder Erhärten) bei der Reaktion eine undurchdringliche Oberfläche, wodurch sie nur ungenügend Ammoniak absorbieren und dann natürlich keine Absorptionskonstanten ergeben.

b) Schwache und sehr schwache Säuren

sind im Gegensatz zu den starken Säuren um so besser durch ihre Absorptionskonstanten charakterisiert, je weniger scharf sie durch ihre Dissoziationskonstanten unterschieden werden können. So lassen sich gerade sehr schwache Phenole und Oxime durch ihre Absorptionskonstanten graduell vorzüglich unterscheiden. Diese sehr schwach sauren Stoffe wurden ausschliesslich in überschüssigem verdünntem Ammoniak unter den

Bedingungen der Reaktion erster Ordnung untersucht, da sie mit absolutem Ammoniak meist zu rasch reagieren und nach zweiter Ordnung, d. i. mit der berechneten Menge Ammoniak nur partiell in Ammonsalze übergehen und deshalb keine Absorptionskonstanten ergeben.

β-Naphtol

in 50 % Ammoniak; nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(50\%)}^{I}$	
10	3,2	0,0068	
14	6,0	0,0091	
16	6,5	0,0088	
18	8,8	0,0112	Mittel 0,0113
20	9,6	0,0113	
22	10,3	0,0115	
24	10,8	0,0111	
31	13,0	0,0113	
46	15,9	0,0105	

Diese Tabelle zeigt sowohl die schlechten Anfangswerte, als auch die später eintretende recht gute Konstanz der Absorptionsgeschwindigkeit.

Dass mit wachsender Konzentration des Ammoniaks auch die Absorptionsgeschwindigkeit wächst, zeigt das Verhalten von β-Naphtol laut der folgenden Tabelle:

β-Naphtol
in 60 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	K I (60 %)	
4	8,2	0,0470	
6	11,6	0,0495	
7	13,0	0,0500	Mittel
8	13,8	0,0475	0,0483
9	14,6	0,0470	
10	15,8	0,0485	

Dem Steigen der Ammoniak-Konzentration von 50 % auf 60 % entspricht ein Steigen der Absorptionskonstanten von 0,0113 auf 0,0483, also auf das Vierfache.

α-Naphtol
in 100 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	K I (100 %)	
1	3,8	0,0764	
2	6,0	0,0638	
3	7,8	0,0582	
4	9,3	0,0545	
5	10,8	0,0533	
6	12,0	0,0516	
7	13,5	0,0528	
8	14,6	0,0525	Mittel
9	15,6	0,0524	0,0534
10	16,6	0,0530	
11	17,5	0,0536	
12	18,3	0,0543	
13	19,0	0,0549	
14	19,5	0,0546	

α-Naphtol.

in 50 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$	
10	9,8	—	
12	11,8	0,0250	
14	13,4	0,0260	Mittel
16	14,8	0,0267	0,0261
18	15,7	0,0265	

α-Naphtol ist danach stärker als β-Naphtol, da für letzteres $K^{I}_{(50\,\%)} = 0.0113$, also nur halb so gross gefunden wurde.

Phenol

ergab in absolutem Ammoniak keine guten Zahlen; die Absorption erfolgte zu rasch, und bewirkte ein Zusammenbacken und anscheinend auch eine chemische Veränderung (Bräunung). Bessere Resultate wurden in verdünntem Ammoniak erzielt:

in 50 % Ammoniak nach erstèr Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$	
2	7,4	0,0780	Mittel
3	10,2	0,0790	0,0783
4	13,0	0,0780	

Phenol

in 20% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(20\,\%)}^{I}$	
3	3,8	0,0250	
4	4,8	0,0250	
6	6,0	0,0212	Mittel
8	7,2	0,0198	0,0205
9	8,0	0,0204	

Also auch beim Phenol nehmen wie beim α und β Naphtol die Absorptionskonstanten mit sinkender Konzentration ab.

Über auch für 20% Ammoniak besteht noch eine Konstanz, was zum Unterschiede von dem anderen Verhalten der Pseudosäuren hervorgehoben sei.

p-Kresol

in 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(50\,\%)}^{I}$	
3	8,6	0,0665	
4	10,0	0,0605	
5	11,4	0,0570	
7	13,4	0,0531	
8	14,6	0,0530	
9	15,4	0,0515	Mittel
10	15,8	0,0484	0,0509
12	17,4	0,0485	
13	18,4	0,0510	

Pseudocumenol

in 50 % Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\%)}$	
2	4,6	0,0465	Mittel 0,0457
3	5,8	0,0415	
4	8,6	0,0490	

in 20 % Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(20\%)}$	
33	10,8	0,00800	Mittel 0,0761
34	11,6	0,00735	
47	12,4	0,00710	
62	16,0	0,00800	

Die beiden Tabellen für 50 % und 20 % Ammoniak zeigen wieder deutlich, dass bei geringerer Konzentration auch die Geschwindigkeit der Absorption geringer wird.

Auch unter den Reaktionsbedingungen zweiter Ordnung, also mit der gleichmolekularen Menge von verdünntem Ammoniak giebt Pseudocumenol eine ziemlich gute Konstante.

Pseudocumenol

Anfangskonzentration 66 %; nach zweiter Ordnung

Minuten	ccm	$K^{II}_{(66\,\%)}$	
4	3,0	0,00220	
6	4,2	0,00229	
8	5,5	0,00238	
11	7,2	0,00258	Mittel 0,00282
14	8,4	0,00258	
16	9,2	0,00272	
17	9,5	0,00266	
19	10,4	0,00285	
21	10,8	0,00280	
22	11,2	0,00289	
27	12,2	0,00289	

Der Vergleich der Absorptionskonstanten der drei Phenole in 50 % Ammoniak:

Gewöhnliches Phenol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0854$

p-Kresol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0509$

Pseudocumenol $K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}0457$

lässt deutlich erkennen, dass durch den Eintritt von Methyl die Absorptionskonstanten ebenso abnehmen, wie dies bekanntlich mit den Dissociationskonstanten in der Regel der Fall ist.

p-Chlorphenol
in 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
3	7,0	0,0510
4	11,2	0,0710
5	13,2	0,0710
7	17,2	0,0815

Die Tabelle zeigt, dass so stark saure Phenole wie p-Chlorphenol durch ihre Absorptionskonstanten nicht mehr genügend charakterisiert werden können; denn obgleich p-Chlorphenol sicher erheblich saurer ist als Phenol, so sind doch die Werte $K^{I}_{(50\,\%)}$ für beide fast gleich gross. Dass sich diese K-Werte hier einer nicht überschreitbaren Grenze nähern und von sehr starken Fehlern beeinflusst werden, ist erklärlich durch die grosse Geschwindigkeit, mit welcher die Absorption vor sich geht.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigt

p-Bromphenol
in 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
1	7,0	0,153
2	10,4	0,156
3	12,0	0,100

Hiernach erscheint p-Bromphenol sogar noch stärker als p-Chlorphenol; doch sind diese einer einzigen Versuchsreihe entstammenden Werte wegen der grossen Absorptionsgeschwindigkeit so schwankend und ungenau, dass man das Bromphenol nicht mit Sicherheit für stärker erklären kann.

Die Ungenauigkeit der Bestimmung zeigt sich auch sehr deutlich darin, dass die K-Werte beim p-Chlorphenol mit der Zeit erheblich wachsen, während dieselben beim p-Bromphenol umgekehrt sinken, so dass die Differenz zwischen beiden schliesslich unerheblich wird.

Derartig stark saure Phenole würden also einer genaueren Untersuchung bedürfen, die aber als dem Zweck der Arbeit fernerstehend, nicht unternommen wurde.

Die einwertigen Phenole ordnen sich also auf Grund der voranstehenden Versuche nach steigenden Absorptionskonstanten in 50% Ammoniak, also nach steigender Stärke in folgender Reihe:

β-Naphtol	$\overset{I}{K}_{(50\,\%)}$	= 0,0113
α-Naphtol	„ „	= 0,0261
Pseudocumenol		= 0,0457
p-Kresol	„ „	= 0,0515
Phenol	„ „	= 0,0783

Mehrwertige Phenole.

Resorcin

in 100 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(100\%)}^{I}$	
1	6,7	0,149	
2	11,7	0,150	Mittel
3	15,2	0,146	0,153
4	18,2	0,162	
5	19,2		

Von der 6. Minute ab wurde das Ammoniak sehr langsam absorbiert; nach Absorption von etwa 23 ccm trat Stillstand ein. Die obige „Konstante“ ist natürlich sehr ungenau. Resorcin absorbiert also nur 1 Mol. Ammoniak, obgleich es für gewöhnlich als Dioxybenzol erscheint.

Dasselbe gilt vom

Brenzkatechin

in 50 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(50\%)}^{I}$	
34	4,5	0,00326	
44	6,7	0,00365	
55	9,0	0,00441	Mittel
75	10,8	0,00357	0,00393
100	13,9	0,00390	
125	16,0	0,00415	

Brenzkatechin, das auch nur als Monooxybenzol reagiert, ist also sehr erheblich schwächer als Resorcin; denn obgleich Resorcin in 100 %, Brenzkatechin in 50 % Ammoniak untersucht wurde, und letzteres demnach eine kleinere Absorptionskonstante zeigen muss, dürfte letztere doch nicht rund 35 mal kleiner sein, wenn beide Phenole etwa gleich stark wären.

Als echtes Dioxybenzol reagiert nur

Hydrochinon

in 100 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	K I (100 %)	
4	7,7	0,0190	
5	9,	0,0208	
6	10,4	0,0186	
7	11,7	0,0171	Mittel 0,0173
8	12,9	0,0175	
9	14,2	0,0176	
10	15,3	0,0170	
11	16,4	0,0170	
12	17,5	0,0181	
13	18,4	0,0165	
25	24,4	0,0127	
75	35,4	0,00810	
175	39,2	0,00450	

Die Berechnung führt nur zu einer Konstanten, wenn man die Ammoniakmenge auf 2 Mol. Ammoniak (a = 47 ccm) bezieht. Merkwürdig ist, dass die Absorptionsgeschwindigkeit solange konstant bleibt,

bis 1 Mol. Ammoniak absorbiert worden ist, aber während der Absorption des zweiten Moleküls kontinuierlich abnimmt.

Phloroglucin

absorbiert in 50 % Ammoniak nicht den berechnete Menge, von 3 Mol., sondern nur 2 Mol. Ammoniak. Wird auf letzteres (a = 47 ccm) berechnet, so ergeben sich gut stimmende K-Werte

in 50% Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\%)}$	
1	4,3	0,0300	
2	6,3	0,0300	
3	7,9	0,0300	
4	9,5	0,0250	
5	11,4	0,0243	
10	18,0	0,0210	
14	22,6	0,0204	Mittel
16	24,8	0,0203	0,0217
19	28,5	0,0213	
23	30,0	0,0193	
30	37,0	0,0220	

Ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich in 20 % igem Ammoniak, nur dass natürlich die hierzu gehörigen auch auf 2 Mol. H_3N berechneten K-Werte niedriger iegen.

in 20 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(20\,\%)}^{I}$	
1	1,4	0,0040	
3	2,6	0,0087	
6	5,4	0,0082	
8	6,0	0,0072	Mittel 0,00781
10	7,6	0,0078	
13	10,4	0,0082	
15	11,4	0,0080	
18	12,4	0,0074	
20	14,4	0,0078	

Da Phloroglucin in 50 % und 20 % Ammoniak, also bei zwei sehr verschiedenen Konzentrationen, Konstanten ergiebt, ist dasselbe damit als echtes Phenol (echte Säure) charaterisiert; wogegegen bekanntlich der sogenannte Phloroglucintricarbonsäureäther wegen seiner Indifferenz gegenüber Ammoniak ein Triketohexamethylenderivat (eine Pseudosäure) ist. (S. S. 67.) Ob die mehrwertigen Phenole Phloroglucin, Resorcin und Brenzkatechin aber nur wegen ihrer grossen Schwäche nicht 3 bezw. 2 Mol. NH_3 binden, oder deshalb, weil sie statt einer Gruppe C(OH):CH vielmehr eine Gruppe $CO.CH_2$ enthalten, muss durch eingehendere Versuche entschieden werden. Pyrogallol und Tribromphloroglucin konnten leider nicht untersucht werden, weil sie sich durch Ammoniak zersetzen.

Benzantialdoxim $C_6H_5.C.H$ (=$N.OH$; HO.N)

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.H \\ \quad\quad\ \ \| \\ \quad\ \ HO.N \end{array}$$

in 50 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$	
10	2,9	0,00520	
29	9,6	0,00790	Mittel 0,00797
35	11,1	0,00800	
38	11,6	0,00800	

Benzsynaldoxim

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.H \\ \quad\quad\ \ \| \\ \quad\quad\ \ N.OH \end{array}$$

in 50 % Ammoniak nach I. Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
0	0	
14	0,8	0,000930
22	1,0	0,000820
35	1,2	0,000690

Die Werte für $K^{I}_{(50\,\%)}$ sind für das Antialdoxim sehr scharf konstant und viel grösser als die für das Synoxim. Das Antioxim erweist sich also auch hiernach als das weitaus stärkere. Beim Synoxim ist die Absorption in 50 % igem Ammoniak überhaupt nur unvollständig. Dies wird schon von Anfang an

dadurch angezeigt, dass K überhaupt nicht konstant ist, sondern stetig fällt.

Den Beschluss der echten Säuren mögen der Oxymethylkampher und die Enolform des Dibenzoylaceton bilden, da zu diesen beiden Stoffen nahe Verwandte (Chlorformylkampher und echtes Dibenzoylaceton) existieren, die unmittelbar anschliessend bei den Pseudosäuren behandelt werden.

O x y m e t h y l e n k a m p h e r $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{:}CH.OH\\|\\CO\end{array}\right.$

bestätigt durch seine grosse und ziemlich konstante Absorptionsgeschwindigkeit die Resultate von *Claisen* und *Brühl*, dass derselbe ein Enol, also eine echte Säure ist.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K\frac{I}{(50\,\%)}$
5	10,3	0,0500
7	11,8	0,0460
8	13,4	0,0460
9	14,2	0,0455

Die Enolform des Dibenzoylacetons giebt als echte Säure ebenfalls eine gute Konstante von der Grössenordnung der Phenole:

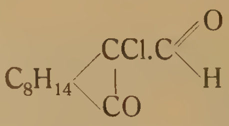
Enolform des Dibenzoylacetons
in 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K \frac{1}{(50\,\%)}$
12	8	0,0152
13	8,6	0,0153
15	9,8	0,0158
17	11,0	0,0160
18	11,3	0.0158

II. Pseudosäuren.

a) Enolisierbare Aldhyde und Ketone.

An deren Spitze seien der Chlorformylkampher und das echte Dibenzoylaceton gestellt, weil deren Verhalten gegen Ammoniak sie im Vergleich zu den ihnen verwandten bezw. isomeren Enolen deutlich als Pseudosäuren charakterisiert.

Chlorformylkampher 

reagiert im Gegensatz zu dem eben behandelten Oxymethylencampher und in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von *Claisen* und *Brühl* als Aldehyd, d. h. als eine Pseudosäure mit Ammoniak. Er absorbiert so langsam in 50 %igem Ammoniak, dass die Absorptionsgeschwindigkeit nicht bestimmt werden konnte. In absolutem Ammoniak findet zwar Salzbildung statt, indess auch relativ langsam und vor allem nach Art der Pseudosäuren nicht mit konstanter, sondern mit rasch abnehmender Absorptionsgeschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt:

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (100 %)
1	2	0,0380
2	2,6	0,0270
7	3,6	0,0103
16	4,1	0,0041
56	4,4	0,0015
148	4,6	0,0006
1140	5,3	0,0001

Echtes Dibenzoylaceton

absorbiert zwar in 50 % igem Ammoniak ziemlich rasch, aber doch erheblich langsamer als das isomere Enol und vor allem mit inkonstanter, namentlich anfangs stark steigender Geschwindigkeit. Es erweist sich also dadurch als Pseudosäure.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (50 %)
13	5,1	0,0078
15	6,6	0,0095
16	7,3	0,0101
17	8,2	0,0110
18	8,7	0,0123
19	9,2	0,0110
21	10,1	0,0117
22	10,6	0,0119

Wenn die Werte für $K \frac{I}{(50\%)}$ in den späteren Stadien konstant werden, so deutet dies wohl darauf hin. dass alsdann das noch unveränderte Keton grösstenteils bereits zum Enol isomerisiert worden ist, was ja bekanntlich sehr leicht geschieht.

Oxalessigester $COOC_2H_5.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Das Hrn. Prof *W. Wislicenus* zu verdankende, ganz reine Präparat ergab in absolutem Ammoniak zwar annähernd eine Konstante. Dieselbe ist indessen rund 50 mal kleiner als die des Phenols, also so überaus gering, dass Oxalessigester hiernach sicher eine Pseudosäure, also ein Keton ist, zumal sein Ammonsalz wegen seiner grossen Beständigkeit von einer Säure abgeleitet werden muss, die viel stärker als Phenol ist.

In 50% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K \frac{I}{(100\%)}$
8	2,2	0,00510
9	2,6	0,00550
13	3,9	0,00610
15	4,3	0,00550
16	4,6	0,00590
20	5,5	0,00570
23	6,0	0,00557
26	6,7	0,00562
31	7,3	0,00522

Hantzsch und *Dollfus* glaubten zufolge der leichten Fällbarkeit des Ammonsalzes aus indifferenter Lösung

den Oxalessigester für ein Enol halten zu sollen; eine Vermutung, die vielleicht auch durch die Unreinheit des Präparates zu erklären, jedenfalls aber nicht aufrecht zu erhalten ist.

Diketohydrindenkarbonsäureester

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH.COOC_2H_5$$

Die schönen gelben Nadeln dieses Esters vom Smp. 75—78 ergaben in 50 %igem Ammoniak anfangs sehr grosse, aber auch sehr rasch abnehmende Werte der Absorptionsgeschwindigkeit.

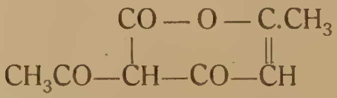
In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\%)}$
4	7,4	0,0412
5	8,2	0,0370
6	8,6	0,0330
10	12,0	0,0309
23	13,4	0,0160
41	14,4	0,0115
63	17,4	0,0093

Diketohydrindencarbonsäurester ist also gleich dem Oxalessigester eine Pseudosäure d. h. ein Diketon, das sich aber viel leichter als Oxalessigester in die Enolform umlagert.

Hantzsch und *Dollfus* haben auch diesen Ester wegen der fast momentanen Fällung seines Ammonsalzes aus indifferenter Lösung als ein echtes Enol angesprochen. Es muss dahingestellt bleiben, ob hier die Salzbildung nur äusserst rasch, aber doch nicht mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verläuft oder ob der Ester in indifferenten Lösungsmitteln bereits partiell enolisiert ist. Jedenfalls zeigt dieses Beispiel, dass die neue „Ammoniakmethode“ in zweifelhaften Fällen noch scharfe und eindeutige Resultate ergiebt, wo die alte an den Grenzen ihrer Genauigkeit anlangt und unsichere Ergebnisse liefert.

Sog. Dehydracetsäure = ψ-Dehydracetsäure



behält ebenfalls ihre übliche Formel; sie ist eine Pseudosäure mit relativ grosser Umlagerungstendenz, da die Absorptionsgeschwindigkeit in 50 % igem Ammoniak mit der Zeit erheblich zunimmt.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

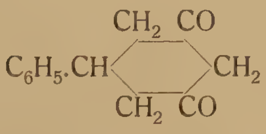
Minuten	ccm	K I (50 %)
12	5,1	0,0087
13	5,8	0,0093
15	7,6	0,0100
19	10,6	0,0137
21	11,7	0,0144
23	13,0	0,0152

Sog. Phloroglucintrikarbonsäureäther = Triketohexamethylentrikarbonsäureester

$$C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3 = (CO)_3(CHCOOC_2H_5)_3$$

ist schon von *Hantzsch* und *Dollfus* (auch durch Nachweis der Existenz des isomeren, äusserst labilen echten Phloroglucinderivats) als Pseudosäure erwiesen worden. So ist er auch im festen Zustande völlig indifferent gegen absolutes Ammoniak als Pseudosäure. Dasselbe gilt vom sog. Triphenylvinylalkohol = Diphenyl-Acetophenon ($[C_6H_5]_2CH.COC_6H_5$) der also ebenfalls in Uebereinstimmung mit *Hantzsch* und *Dollfus* ein echtes, sehr schwer enolisierbares Keton ist.

Sog. Phenylhydroresorcin = 1,3-Diketo-Phenylhexamethylen.

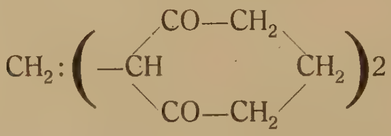


Dieses Präparat wurde Hrn. Prof. *Hantzsch* ebenso wie das unten folgende Methylenbishydroresorcin von Hrn. Prof. *Vorländer* zur Verfügung gestellt, dem auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt werde. Phenyldihydroresorcin ist unzweifelhaft eine Pseudosäure, da seine Absorptionsgeschwindigkeit sogar in absolutem Ammoniak deutlich abnimmt.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
4	7	0,0417
6	9,2	0,0360
8	11,0	0,0340
10	12,5	0,0329
12	13,8	0,0320
14	14,9	0,0312
16	17,1	0,0300

Sogen. Methylenbishydroresorcin



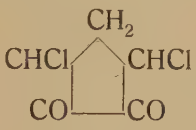
gibt sich noch evidenter als Pseudosäure mit sehr geringer Umlagerungstendenz zu erkennen, da die K-Werte in absolutem Ammoniak noch viel kleiner sind und noch viel stärker abnehmen.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
6	3,2	0,01040
13	4,5	0,00700
21	5,6	0,00550
33	7,0	0,00460
46	8,0	0,00420

Auch die Ammoniakreaktion in benzolischer und ätherischer Lösung führte zu demselben Resultate, da das Ammonsalz aus Äther sehr rasch, aber aus Benzollösung nur sehr langsam gefällt wird.

Dichlordiketopentamethylen



von *Hantzsch* zuerst unter den Spaltungsprodukten des Phenols entdeckt und als ein 1,3-Diketon aufgefasst, von *Dieckmann*[1]) aber als ein 1,2-Diketon erwiesen, ergab

in 100% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	K I (100 %)
3	5,9	0,0413
4	7,0	0,0380
5	8,1	0,0372
6	9,1	0,0350
7	10,3	0,0360
8	11,2	0,0348
9	12,2	0,0351
10	13,7	0,0380

Obgleich die Absorptionsgeschwindigkeit konstant ist, so ist sie doch weitaus geringer, als die des

1) Berliner Ber. 35, 3201.

Phenols, da sie selbst in 100%igem Ammoniak kaum halb so gross ist, wie die des Phenols in nur 50%igem Ammoniak. Da ausserdem das Ammonsalz trotz des geringen K-Wertes vollkommen stabil ist, sich also von einer viel stärkeren Säure als Phenol ableitet, so müsste die Absorptionsgeschwindigkeit der reellen, echten Säure eine bedeutend grössere sein. Da dies nicht der Fall ist, ist der Körper sicher eine Pseudosäure, also ein Diketon.

Das sogen. Chlor-1,2-diketopentamethylen, welches von *Hantzsch*[1]) unter den Spaltungsprodukten des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung gefunden worden ist, nach *Dieckmann*[2]) aber eher ein ungesättigtes Dialdehyd mit offener Kette sein dürfte, verhält sich in absolutem Ammoniak ganz ähnlich wie das vorher besprochene Diketon.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung

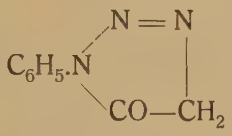
Minuten	ccm	$K \frac{I}{(100\,\%)}$
2	6,2	0,0670
3	9,6	0,0770
4	11,8	0,0770
5	13,0	0,0700
6	15,0	0,0760
7	16,7	0,0760

Wenngleich auch dieses Diketon in 100% Ammoniak eine Konstante ergibt, so ist es doch so gut

[1]) Berl. Ber. 20, S. 2782.
[2]) Berl. Ber. 30, S. 1470.

wie sicher ebenfalls eine Pseudosäure, da es in 50% Ammoniak so langsam absorbiert, dass seine Absorptionskonstante überhaupt nicht mehr bestimmt werden konnte. Für die Pseudonatur spricht auch, dass die farblose Wasserstoffverbindung ein gelbes Alkalisalz liefert.

Sog. Phenyloxytriazol = Phenyltriazolon,

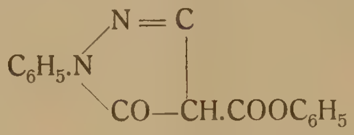


gleich dem anschliessend untersuchten Triazolderivat ein Geschenk des Hrn. Dr. *Dimroth*, dem hierfür bestens gedankt werde, ist unzweifelhaft eine Pseudosäure, also nicht eine Oxytriazol, sondern ein Triazolonderivat.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung

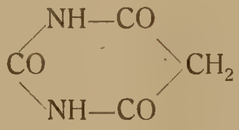
Minuten	ccm	K $\frac{\mathrm{I}}{(100\,\%)}$
4	7,8	0,0443
5	9,0	0,0420
6	10,0	0,0400
7	10,8	0,0382
8	11,8	0,0375
10	13,1	0,0354
11	13,7	0,0214

Sog. Phenyloxytriazolcarbonsäureester
= Phenyltriazoloncarbonsäureester



absorbiert sogar in absolutem Ammoniak gar kein Gas, ist also ebenfalls ein Keton.

Sog. Barbitursäure = ψ-Barbitursäure.



Die entwässerte Säure absorbiert absolutes Ammoniak zwar äusserst rasch, aber mit stark steigender Geschwindigkeit.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	K I (100 %)
1	8,5	0,186
2	15,5	0,234
3	20,0	0,305

Obgleich schon danach Barbitursäure eine Pseudosäure mit sehr grosser Umlagerungstendenz ist, wurde sie auch noch in 50%igem Ammoniak nach erster

Ordnung untersucht und verhält sich hierbei analog. Sie gibt eine Konstante der Pseudosäuren

$$K\psi = \frac{\text{ccm}}{\text{Zeit}}$$

in 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$\overset{I}{K}$ (50 %)	$K\psi$ $\overset{I}{}$ (50 %)
6	2,2	0,00682	
8	4,0	0,0100	
11	8,0	0,0179	0,73
13	10,4	0,0194	0,80
18	14,2	0,0277	0,79

Sog. Barbitursäure ist also nach alledem thatsächlich Pseudo-Barbitursäure oder wahrer Malonylharnstoff.

Trotzdem gibt sie bei der Reaktion nach zweiter Ordnung in einer Anfangskonzentration von 40% NH_3 eine Konstante (Erklärung s. im allgem. Teil).

Minuten	ccm	$\overset{II}{K}$ (40 %)
42	9,4	0,001055
49	10,3	0,001083
54	10,65	0,001054
64	11,45	0,001046
72	12,00	0,001042
81	12,55	0,001040
90	12,0	0,001009
101	13,4	0,001007

Sog. = ψ-Indoxylsäureester

$$C_6H_4\left\langle {CO \atop NH} \right\rangle CH.COOC_2H_5$$

hat sich ebenfalls als Pseudosäure erwiesen und darf also von nun an weder die Hydroxylformel noch den bisher üblichen Namen erhalten.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K \frac{I}{(100\ \%)}$
27	3,1	0,00225
38	3,9	0,00210
51	4,5	0,00183
88	5,9	0,00144
110	6,4	0,08124
142	7,4	0,00114
189	8,3	0,00099
307	9,9	0,00077
409	10,4	0,00062
529	11,3	0,00054
1429	13,3	0,00025

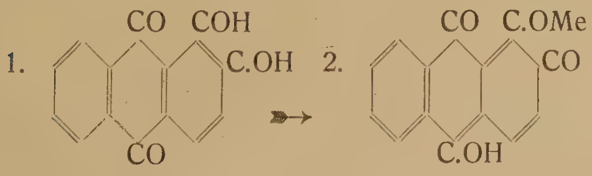
Alizarin

erweist sich ebenfalls, was wohl sehr bemerkenswert ist, durch sein Verhalten in 100 % Ammoniak als eine typische Pseudosäure mit geringer Umlagerungstendenz.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K \frac{1}{(100\,\%)}$
22	0,9	0,00770
48	1,5	0;00580
69	2,3	0,00650
96	3,0	0,00625
241	6,1	0,00540
416	8,0	0,00437
1376	10,6	0,00188
2456	12,5	0,00133

Das gebildete Ammonsalz ist dunkel violett wie das Natriumsalz, verliert aber bei mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure mit dem Ammoniak seine violette Farbe und regeneriert das ursprüngliche rotgelbe Alizarin. Da das echte Alizarin Dioxyantrachinon (1.) ist, so muss bei der Salzbildung eine Umlagerung des Diketons zu einer chinoïden Form erfolgen, etwa gemäss der Formel (2.).



b) Cyanierte Säureanide R.CO.NH.CN

Benzoylcyanamid $C_6H_5CO.NH.CN$

wurde als deren Vertreter nochmals untersucht, obgleich es bereits von *Hantzsch* und *Dollfuss* durch

die Langsamkeit der Fällung des Ammonsalzes aus Chloroformlösung als Pseudosäure erkannt worden war.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(50\%)}^{I}$	K ψ
3	3,4	0,0200	
4	5,6	0,0292	
5	8,0	0,0362	1,6
6	11,6	0,0495	1,9
9	16,2	0,0562	1,8
10	18,2	0,0647	1,8

Benzoylcyanamid gibt, genau wie ψ-Barbitursäure einen stark ansteigenden Wert für $K_{(50\%)}^{I}$ und eine Konstante K ψ = x : t. Es zeigt ferner durch das Wachsen des K-Wertes eine grosse Umlagerungstendenz an, die der weitgehenden Umlagerung durch Wasser in die Jonen der echten Säure entspricht.

c) Nitramine $R.NH.NO_2$

verhalten sich ebenfalls, wie schon *Hantzsch* und *Dollfus* fanden, sämtlich als Pseudosäuren.

Nitrourethan $COOC_2H_5.NH.NO_2$

absorbiert in absolutem Ammoniak so schnell, dass die Geschwindigkeit, in Anbetracht der grossen Zeitfehler kaum zu bestimmen war. Gefunden wurde

in 100% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(100\%)}^{I}$
1	9,5	0,225
2	13,0	0,175
3	17,0	0,186

Auch in 50%igem Ammoniak erhält man unscharfe, aber bereits langsam abnehmende K-Werte, die zudem auffallend gering, nämlich nur etwa so gross sind, wie die K-Werte äusserst schwacher Phenole, z. B. des β-Naphtols.

In 50% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(50\%)}^{I}$
16	8,4	0,0120
23	10,6	0,0113
30	12,2	0,0105
43	13,8	0,0089
60	16,6	0,0088

Da nun bekanntlich Nitrourethan in wässeriger Lösung eine starke Säure mit der Dissociationskonstanten K = 0,0483 ist und ein sehr beständiges Ammonsalz liefert, so folgt bereits hieraus, dass Nitrourethan eine Pseudosäure mit relativ geringer Umlagerungstendenz gegenüber Ammoniak ist. Vollends entscheidend ist hierfür, dass bei noch geringerer Konzentration des Ammoniaks die Absorptionsgeschwindigkeit stark abnimmt, wie dies für Pseudosäuren zu erwarten war.

In 10 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{\frac{I}{(10\,\%)}}$
37	5,8	0,00335
48	6,5	0,00292
53	6,7	0,00275
65	7,0	0,00242
74	7,5	0,00226
88	7,8	0,00200
102	8,0	0,00181
120	8,6	0,00165
148	9,0	0,00141

Nitroharnstoff $NH_2.CO.NH.NO_2$

gibt wie Nitrourethan in absolutem Ammoniak kaum exakt bestimmbare Werte; jedoch scheinen dieselben anzusteigen.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{\frac{I}{(50\,\%)}}$
1	8	0,182
2	15,2	0,230
3	19,2	0,245

In 50 %igem Ammoniak ist die Inkonstanz und das Steigen der Absorptionsgeschwindigkeit deutlich erkennbar. Die „Konstante der Pseudosäuren“ K ψ ist dagegen mit Rücksicht auf die durch rasche Absorption bedingten Zeitfehler ziemlich unveränderlich.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$	K ψ
6	4,4	0,0150	
7	6,6	0,0173	0,943
8	7,4	0,0205	0,925
9	9,0	0,0235	1,000
10	10,2	0,0246	1,020
11	11,4	0,0262	1,040
14	15,6	0,0337	1,115
15	18,0	0,0447	1,200

Nitroharnstoff ist also eine Pseudosäure mit grosser Umlagerungstendenz.

Nach Reaktion zweiter Ordnung ergibt Nitroharnstoff in 40 %igem Ammoniak folgende Werte:

Anfangskonzentration 40 %; nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{II}_{(40\,\%)}$
2	1,2	
5	2,6	
9	4,0	
13	5,1	0,00132
16	6,0	0,00134
20	6,9	0,00132
31	9,0	0,00132
42	10,4	0,00137

Das Vorhandensein einer Konstanten beweist hier besonders deutlich, dass ein und dieselbe Pseudo-

säure je nach Wahl der Konzentration ansteigende Werte für K, unter andern Bedingungen (bei geringerer Konzentration) aber auch konstante Werte für K liefern kann.

Nitroaceton $CH_3.CO.CH_2.NO_2$

aus Anilnitroaceton nach *Harries*[1]) dargestellt, wurde in 20% igem Ammoniak nach erster Ordnung untersucht, gab hierbei stark wachsende K-Werte und erwies sich danach als eine Pseudosäure mit besonders starker Tendenz, in die isomere echte Säure überzugehen; K ψ zeigt recht gleichmässige Werte.

In 20% Ammoniak nach erster Ordnung.

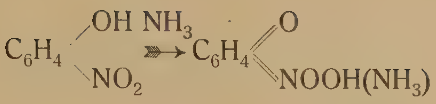
Minuten	ccm	K^{I} (20%)	K ψ
2	1,8	0,0165	0,90
8	6,4	0,0171	0,80
9	7,4	0,0183	0,82
10	8,6	0,0199	0,86
11	9,6	0,0207	0,87
12	10,6	0,0217	0,88
13	11,4	0,0224	0,88
14	12,2	0,0227	0,88

d) Nitrophenole

haben sich sämmtlich als Pseudosäuren erwiesen; sie isomerisieren sich bei der Salzbildung wie folgt:

---

[1]) Annalen d. Chem. 319, 250.



o-Nitrophenol

gibt zwar sowohl in absolutem, als auch in 50 % igem Ammoniak nach erster Ordnung leidlich gute Konstanten.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
1	7,9	0,179
2	13,0	0,177
3	17,0	0,186

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
8	5,5	0,0142
15	9,6	0,0153
23	13,1	0,0154
29	14,2	0,0139

Dennoch erweist sich das o-Nitrophenol als Pseudosäure, da $K^{I}_{(50\,\%)}$ etwa 5 mal kleiner ist als die Konstante des Phenols. Noch deutlicher gibt sich dies bei der Reaktion zweiter Ordnung zu erkennen, denn die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt alsdann stark ab.

Anfangskonzentration 40 % nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K II (40 %)
25	10,5	0,00356
32	11,7	0,00225
38	12,3	0,00210
49	13,3	0,00205
60	14,2	0,00204
90	15,6	0,00197
106	16,0	0,00192
118	16,3	0,00187

m-Nitrophenol

charakterisiert sich scharf als Pseudosäure, da die Konstante schon in 50 % Ammoniak nach erster Ordnung stark abnimmt.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (50 %)
8	7,6	0,0210
10	8,7	0,0202
16	10,1	0,0152
24	11,1	0,0115
34	11,7	0,0088
51	12,7	0,0062
75	13,3	0,0048
88	13,8	0,0044
103	14,5	0,0040

Die Salze des m-Nitrophenols können daher nicht der Formel $C_6H_4\langle^{OMe}_{NO_2}$ entsprechen, sondern müssen eine andere Konstitution besitzen, am einfachsten wohl eine chinoïde Strukturformel, in der die Bindungsverhältnisse des Benzolrings eigenartig verschoben sind.

m-Nitro-p-Kresol

verhält sich ebenfalls als eine Pseudosäure und besitzt eine ziemlich grosse Umlagerungstendenz.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K^{I} (50 %)	K ψ
7	2,8	0,00800	
9	4,6	0,0104	0,51
11	6,3	0,0118	0,57
13	7,6	0,0131	0,58
15	8,2	0,0143	0,51
23	12,5	0,0143	0,54
25	13,6	0,0148	0,54
27	16,1	0,0184	0,59

p-Nitrophenol

gibt allerdings in 50 %igem Ammoniak nach erster Ordnung fast konstante K-Werte:

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$
14	6,4	0,00980
18	7,3	0,00900
21	8,4	0,00920
25	9,4	0,00880
29	10,5	0,00890
35	12,1	0,00895

Da dieselben aber ungefähr zehnmal geringer als der des Phenols sind, ($K^{I}_{(50\,\%)} = 0{,}08$), so geht schon daraus deutlich hervor, das p-Nitrophenol eine Pseudosäure ist.

Auffallend ist aber, wie dieser Vergleich zeigt, dass die Nitrogruppe die Reaktion an sich nicht nur beschleunigt, sondern sogar stark hemmt, welche Erscheinung von anderer Seite näher verfolgt werden wird.

2,4-Dinitrophenol

wurde zuerst nach Reaktion zweiter Ordnung untersucht und zeigte sich schon hierbei durch die Inkonstanz der Absorptionsgeschwindigkeit als Pseudosäure; denn bei stärkerer Konzentration des Ammoniaks (66 %) ergaben sich steigende, bei schwächerer Konzentration (40 %) fallende Werte.

Anfangskonzentration 66 % nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(66\%)}^{II}$
8	9	0,00511
9	9,6	0,00513
10	10,2	0,00520
11	10,7	0,00523
14	12,3	0,00571
16	13,0	0,00580
17	13,4	0,00597
19	14,0	0,00677

Anfangskonzentration 40 % nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	$K_{(40\%)}^{II}$
8	4,1	0,00161
10	4,8	0,00158
14	5,8	0,00146
19	6,8	0,00133
30	8,7	0,00128
39	9,8	0,00123
49	10,9	0,00122
78	13,7	0,00110
88	14,1	0,00108

Da diese Unterschiede aber doch nicht prägnant genug sind, so wurde das 2,4-Dinitrophenol auch unter den Reaktionsbedingungen eines Prozesses erster Ordnung in 50 % igem Ammoniak untersucht. Das ausserordentliche Steigen der K-Werte liess alsdann

keinen Zweifel mehr an seiner Natur als Pseudosäure aufkommen, ebenso das Vorhandensein der Konstanten für Pseudosäuren K ψ.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K^{I} (50 %)	K ψ
2	5,8	0,0607	2,90
5	11,9	0,0610	2,78
7	16	0,0720	2,92
9	20	0,0995	

Der hohe Wert von K ψ bedeutet, was auch durch das rein chemische Verhalten angezeigt wird, dass Dinitrophenol eine sehr grosse Umlagerungstendenz besitzt.

Trinitrophenol oder ψ-Pikrinsäure

zeigt dieselben Erscheinungen in erhöhtem Grade; denn K steigt bei der Reakton zweiter Ordnung nicht nur in 66 % igem, sondern auch noch in 40 % igem Ammoniak, wobei Dinitrophenol sinkende Werte giebt.

Anfangskonzentration 66 % nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K^{II} (66 %)
8	8,2	0,00334
13	10,8	0,00451
16	12,0	0,00468
21	13,5	0,00494

Anfangskonzentration 40 % nach zweiter Ordnung

Minuten	ccm	K (20 %)
21	6,4	0,00104
28	8;0	0,00119
34	9,0	0,00120
37	9,45	0,00121
41	10,2	0,00127
51	11,45	0,00131
55	11,95	0,00135
58	12,3	0,00138
61	12,65	0,00141
65	13,0	0,00143
70	13,5	0,00148
73	13,8	0,00153

Dagegen zeigt sich unter den Bedingungen der Reaktion erster Ordnung eine ziemlich konstante Absorptionsgeschwindigkeit, wenn man das Ammoniak wegen der grossen Absorptionsgeschwindigkeit in sehr verdünntem Zustande (15 % ig) anwendet.

In 15 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K (15 %)
3	3,3	0,0196
4	4,4	0,0225
5	5,8	0,0245
8	8,3	0,0235
10	10,0	0,0240

13	12,1	0,0240
15	13,5	0,0250
17	14,6	0,0250
19	15,6	0,0250
22	16,8	0,0247

e) Sog. Oxyazokörper.

Von denselben wurde vorläufig eingehender untersucht nur das gewöhnliche

sog. Oxyazobenzol = Chinonphenylhydrazon
$C_6H_5.NH.N:C_6H_4:O.$

Bekanntlich ist dessen nach *Hantzsch* erwiesene Natur als Pseudosäure (Chinonhydrazon) von *Auwers* und anderen bestritten worden, da es sich kryoskopisch (und auch bei gewissen Reaktionen chemisch) als Hydroxylderivat, also als echte Säure oder als wahres Oxyazobenzol verhalte. Das Verhalten gegen Ammoniak bestätigt die Ansicht von *Hantzsch*, denn die Verbindung verhält sich in jeder Hinsicht wie eine Pseudosäure, sowohl bei der Reaktion erster als auch zweiter Ordnung.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K $\frac{1}{(100\,\%)}$
2	5	0,0520
3	6,8	0,0490
4	8,0	0,0455
5	9,0	0,0420

6	9,8	0,0378
8	11,1	0,0349
10	12,0	0,0312
16	15,5	0,0292
19	16,5	0,0276

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (66 %)
19	8	0,00959
30	10,2	0,00825
40	11,6	0,00650
50	12,2	0,00640
60	12,8	0,00570
80	13,1	0,00497
213	15,1	0,00210

Anfangskonzentration 40 % nach zweiter Ordnung.

Minuten	ccm	K I (40 %)
19	2,7	0,000410
33	4,1	0,000390
48	5,3	0,000376
64	6,4	0,000292
188	9,8	0,000255
1088	12,1	0,000070

Wie diese drei Tabellen zeigen, nimmt K sowohl nach der Reaktion erster Ordnung in verschiedenen

Konzentrationen als auch nach Reaktion zweiter Ordnung stark ab; also ist das sogenannte Oxyazobenzol kein Phenol, sodern Chinonhydrazon. Entsprechend der starken Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit hat diese Pseudosäure eine sehr geringe Umlagerungstendenz zu dem echten Oxyazobenzol.

f) Umlagerungsfähige Oxime

Chinonoxim

in 50 % Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(50\,\%)}^{I}$
3	8,2	0,0615
4	10,0	0,0600
7	12,4	0,0500
9	13,8	0,0455
11	14,4	0,0375
14	16,4	0,0370

Chinonoxim erweist sich danach als Pseudosäure mit geringer Umlagerungstendenz. Bemerkt sei noch, dass das dunkelgrüne Ammonsalz nach ungefähr achtstündigem Stehen im Vakuum alles Ammoniak verloren und das ursprüngliche hellgelbe Chinonoxim regeneriert hatte.

ψ-Violursäure

in 100 % Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K_{(100\,\%)}^{I}$
1	9	0,210
2	15	0,231
3	20	0,275

Sogen. Violursäure ist also eine Pseudosäure mit grosser Umlagerungstendenz; noch deutlicher wird dies durch ihr Verhalten in verdünntem Ammoniak, das auch zu einer ziemlich guten Konstanz von K ψ geführt hat.

In 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K \frac{I}{(50\,\%)}$	K ψ
8	2,4	0,00620	
9	3,2	0,00590	
12	6,4	0,0113	
14	8,0	0,0130	0,57
16	9,2	0,0134	0,58
18	11,0	0,0154	0,61
20	12,5	0,0165	0,62
22	13,9	0,0176	0,63
24	15,6	0,0198	0,65

Vergleicht man die Werte der ψ-Violursäure $K \frac{I}{(100\,\%)} = 0{,}210$ bis $0{,}275$ und $K \frac{I}{(50\,\%)} = 0{,}00620$ bis 0,0198 mit den entsprechenden Werten einer echten Säure, z. B. des α-Naphtols, $K \frac{I}{(100\,\%)} = 0{,}0534$ und $K \frac{I}{(50\,\%)} = 0{,}0261$, so sieht man, dass die K-Werte echter Säuren bei abnehmender Konzentration viel langsamer fallen, als die von Pseudosäuren; denn α-Naphtol absorbiert in absolutem Ammoniak nur etwa halb so schnell als Violursäure, aber in 50% Ammoniak mehr als viermal so schnell. Das Verhalten der Violursäure zeigt wieder, dass die Umlagerung einer Pseudosäure zum Ammonsalze der echten

Säure in erster Linie von der Konzentration der Base und nicht von der Anwesenheit des Wassers abhängt.

Auch bei der Untersuchung nach zweiter Ordnung in 40%igem Ammoniak ergab Violursäure eine ansteigende Absorptionsgeschwindigkeit.

In 40% Ammoniak nach zweiter Ordnung

Minuten	ccm	$K^{II}_{(40\,\%)}$
30	9,8	0,00141
40	10,7	0,00144
51	12,0	0,00147
59	12,9	0,00154
67	13,6	0,00159
77	14,4	0,00167
90	15,2	0,00176
104	15,9	0,00187

Äthylnitrolsäure $CH_3.C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\diagdown NOH\end{matrix}$

wird durch konzentriertes Ammoniak zersetzt, weshalb ein sehr verdünntes Ammoniak angewandt werden musste.

In 20% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{I}_{(20\,\%)}$
3	4,6	0,0320
6	5,8	0,0208
12	6,4	0,0113
22	7,6	0,0065
40	9,2	0,0054
75	15,4	0,0024

Die Konstante nimmt also stark ab, was die bereits nachgewiesene Pseudonatur der Äthylnitrolsäure bestätigt.

g) Körper mit der Gruppe CO.NH

sog. Oxycarbanil $C_6H_4 \langle {}^{NH}_{O} \rangle CO$

Nach den Angaben von *Chetmiki*[1]) aus o-Amidophenol und Phosgen durch mehrmaliges Umkrystallisieren vom constanten Schmelzpunkt 141° erhalten, verhält sich gegenüber Ammoniak als Pseudosäure, ist also sicher eine Verbindung mit der Gruppe CO.NH:

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	$K^{\mathrm{I}}_{(100\,\%)}$
1	7,0	0,153
2	12,5	0,166
3	17,5	0,200

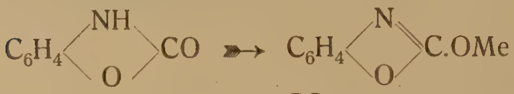
In 50% Ammoniak nach erster Ordnung

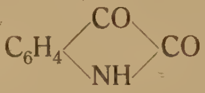
Minuten	ccm	$K^{\mathrm{I}}_{(50\,\%)}$
13	7,8	0,0124
14	8,8	0,0171
17	10,8	0,0187

[1]) Berl. Ber. 20, 177.

Minuten	ccm	K_{I} (50 %)
19	12,8	0,0180
21	14,0	0,0186
23	15,6	0,0205
24	16,4	0,0222
25	17,3	0,0230

Die Salzbildung erfolgt also nach dem Schema



Isatin 

Verhält sich ganz analog, ist also ebenfalls ein Laktam.

In 50% Ammoniak nach erster Ordnung

Minuten	ccm	K_{I} (50 %)
35	4,9	0,00286
37	5,3	0,00302
38	5,7	0,00316
39	6,4	0,00360
40	7,0	0,00383
41	7,4	0,00402
44	8,0	0,00415
47	8,6	0,00424
64	11,0	0,00442
85	14,4	0,00485

Das Ammonsalz des Isatins ist gelb und regeneriert nach etwa zehnstündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure wieder das ursprüngliche rote Isatin.

$$\text{Saccharin } C_6H_4\begin{matrix} / CO \diagdown (1) \\ \quad\quad\quad NH \\ \diagdown SO_2 / (2) \end{matrix}$$

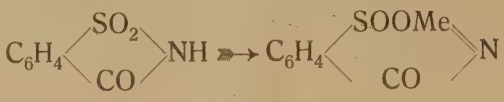
ist, obgleich bekanntlich in wässeriger Lösung sehr stark sauer, doch eine Pseudosäure. Denn obgleich es wegen seiner grossen Umlagerungstendenz aus Benzol- und Aetherlösung äusserst schnell (also anscheinend momentan wie eine echte Säure) als Ammonsalz gefällt wird, so zeigt es doch in sehr verdünntem Ammoniakgas keine konstante, sondern eine sehr stark abnehmende Absorptionsgeschwindigkeit.

In 20 % Ammoniak nach erster Ordnung.

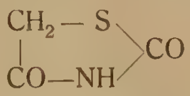
Minuten	ccm	$K^{I}_{(20\,\%)}$
3	2,5	0,00167
11	3,8	0,00681
23	5,6	0,00445
45	7,4	0,00365
63	8,2	0,00298
85	8,4	0,00224
226	8,9	0,00093
280	9,2	0,00077

Das Ammonsalz aus Saccharin ist sehr beständig, denn es verliert im Exsikkator über Schwefelsäure kein Ammoniak.

Die Salzbildung des Saccharins wird sich wohl folgendermassen darstellen lassen:



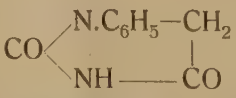
Sog. Senfölessigsäure = ψ-Dioxythiazol



verhält sich gegen Ammoniak ebenso wie bei der Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol unzweifelhaft als Pseudosäure, deren Umlagerungstendenz (K ψ) ebenso gross ist, wie die des Benzoylcyanamids.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (50 %)	K ψ
3	4,2	0,0286	1,4
4	6,5	0,0352	1,6
5	8,5	0,0392	1,7
6	10,6	0,0435	1,8
8	13,0	0,0440	1,6
9	14,9	0,0487	1,7
10	16,6	0,0531	1,7
11	18,4	0,0600	1,7

Phenylhydantoïn 

giebt zwar in 50 % igem Ammoniak eine ziemlich konstante Absorptionsgeschwindigkeit.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K $\frac{1}{(50\ \%)}$
5	8,2	0,0375
6	9,4	0,0370
7	10,8	0,0382
10	13,4	0,0396

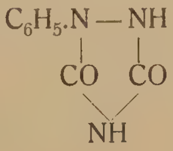
Jedoch nimmt die Geschwindigkeit in noch stärker verdünntem Ammoniak stark ab:

In 30 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K $\frac{1}{(30\ \%)}$
7	6,5	0,0222
25	7,4	0,0660
55	8,6	0,0036
84	9,1	0,0025
107	9,4	0,0021
223	11,4	0,0013

Phenylhydantoïn ist also eine Pseudosäure; es wird auch nicht aus benzolischer Lösung, wohl aber aus ätherischer Lösung, als Ammonsalz gefällt.

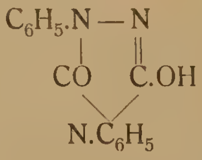
Urazole und sog. Urazine.

Phenylurazol 

nach *Pinner* aus Phenylhydrazin und Harnstoff dargestellt, ist bereits von *Hantzsch* und *Abeatici* auf Grund der Ammoniakreaktion in Lösungsmitteln als Pseudosäure erkannt worden und verhält sich auch nach dieser neuen Methode deutlich als solche.

In 50 % Ammoniak nach erster Ordũung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(50\,\%)}$	$K\,\psi$
8	1,7	0,0041	
16	8,0	0,0114	
18	9,6	0,0126	0,53
20	11,2	0,0140	0,56
22	12,4	0,0148	0,56
24	13,7	0,0158	0,57
26	14,9	0,0168	0,57
29	16,2	0,0174	0,56

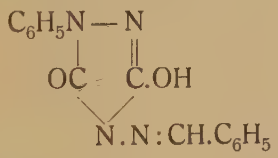
Sog. Diphenyl-Urazol 

ist dagegen „Aci-Diphenylurazol", also eine echte Säure, obgleich eine sehr schwache. Das von Herrn Prof. *Busch* freundlichst übersandte Präparat ergab eine gute Konstante in absolutem Ammoniak.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K $\frac{\mathrm{I}}{(100\,\%)}$
2	6,3	0,0669
3	8,7	0,0680
4	10,7	0,0660
5	12,5	0,0655
6	14,3	0,0670
7	15,4	0,0660

Sog. Benziliden-Amidophenylurazol,



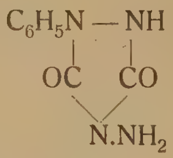
das ich auch Hrn. Prof. *Busch* verdanke, ist ebenfalls eine schwache echte Säure.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K $\frac{\mathrm{I}}{(100\,\%)}$
2	6,5	0,0700
3	8,7	0,0680
4	10,4	0,0650
5	12,1	0,0630
6	13,6	0,0630
7	15,0	0,0630
9	17,5	0,0660
10	18,6	0,0680

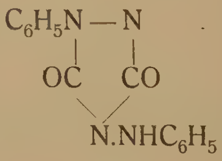
Die Ammonsalze dieser beiden Urazole sind entsprechend dem Phenolcharakter der beiden Urazole, sehr unbeständig; denn schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie schnell ihr Ammoniak.

Im Gegensatz zu diesen letzterwähnten beiden Urazolen sind folgende zwei auch Hrn. Prof. *Busch* zu verdankende Urazole gleich dem Phenylurazol Pseudosäuren:

Phenyl-Aminourazol 

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K I (100 %)
5	5	0,0200
7	6,0	0,0182
15	9,3	0,0142
23	12,3	0,0140
44	14,4	0,0095
52	15,0	0,0085
59	15,6	0,0080
89	17,1	0,0063

Phenyl-Anilinourazol 

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K \frac{1}{(100\,\%)}$
17	7,3	0,00945
25	9,3	0,00872
43	11,8	0,00710
54	13,4	0,00680
81	16,5	0,00650

Die starke Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeiten zeigt, dass beide Verbindungen Pseudosäuren sind. Merkwürdig ist es, dass innnerhalb ein- und derselben Körpergruppe (der Urazole) je nach Art des Substituenten bald die Gruppe CO—NH, bald die Gruppe C.OH—N vorhanden ist. Denn Phenylurazol, Phenylaminourazol und Phenylanilinourazol sind Pseudosäuren, sogenanntes Diphenylurazol und Benzylidenaminophenylurazol dagegen echte Säuren. Vielleicht steht damit im Zusammenhang der ebenfalls merkwürdige Unterschied in der Löslichkeit; denn die Pseudosäuren Phenylaminourazol und Phenylanilinourazol sind in Benzol, Chloroform und Aether fast unlöslich, die phenolartigen echten Säuren Diphenylurazol und Benzylidenaminophenylurazol dagegen ziemlich leicht löslich.

Sog. Harnsäure = ψ-Harnsäure

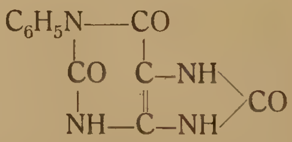
ist im ersten Teil schon so eingehend behandelt worden, so dass hier nur das Resultat der Untersuchung in 100 %igem Ammoniak nach erster Ordnung wiedergegeben zu werden braucht.

In 100% Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
166	3,0	0,000410
251	4,5	0,000370
391	6,0	0,000325
1292	14,0	0,000305

Zufolge der sehr stark abnehmenden und sehr kleinen Absorptionsgeschwindigkeit ist die Harnsäure eine Pseudosäure mit geringer Umlagerungstendenz. Nach den K-Werten zu urteilen, wäre sie sehr viel schwächer, als die schwächsten Phenole, wogegen harnsaures Ammonium umgekehrt sehr viel beständiger ist, als alle Phenolammonsalze. Das bedeutet, dass die echte Harnsäure mit der Gruppe COH:N eine relativ recht starke Säure sein müsste, wenn sie existenzfähig wäre.

Sog. Phenylharnsäure

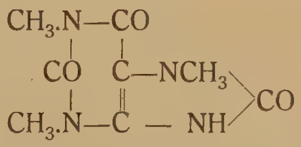


von Hrn. Prof. *Emil Fischer* freundlichst übersandt, ist ebenfalls eine Pseudosäure, besitzt aber eine erheblich grössere Umlagerungstendenz als Harnsäure.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
11	5,1	0,00956
14	5,7	0,00855
16	6,1	0,00815
19	7,0	0,00805
22	7,5	0,00760
26	8,2	0,00721
31	8,8	0,00655
35	9,3	0,00630
43	10,0	0,00540
60	11,2	0,00470
74	11,7	0,00405
87	12,0	0,00355
105	12,3	0,00307

Sog. Trimethylharnsäure



von Hrn. Prof. *Tafel* zur Verfügung gestellt, erwies sich ebenfalls als Pseudosäure.

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

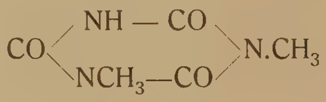
Minuten	ccm	$K^{I}_{(100\,\%)}$
81	5,7	0,00150
147	10,2	0,00161
207	13,7	0,00184
341	19,4	0,00220

Doch ist die Umlagerungstendenz entschieden grösser, da die K-Werte hier mit der Zeit zunehmen. Dadurch kommt hier die bekannte Tatsache zum Ausdruck, dass die Trimethylharnsäure auch rein chemisch entschieden mehr sauren Charakter zeigt, als die Harnsäure.

Cyanursäure

ergab, je nachdem sie aus dem Ammonsalz durch Erhitzen auf 140⁰ oder aus dem Hydrat durch Entwässern im Exsiccator, oder durch Sublimation erhalten worden war, etwas schwankende K-Werte, so dass deren Diskussion hier zurückgestellt und die Frage offen gelassen werde, ob die Cyanursäure eine Pseudosäure ist. Sicher gilt dies aber für

sog. N-Dimethylcyanursäure



Dieselbe wurde nach *Hantzsch* und *Abeaciti* durch etwa 18 stündige Digestion von 4—5 Mol. Jodmethyl (das zweckmässig mit absolutem Aether verdünnt wird) mit 1 Mol. Disilbercyanurat bei 150⁰ dargestellt und anfangs durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Wasser vom Schmelzpunkt 222⁰ erhalten. Bei genauerer Untersuchung hat es sich aber gezeigt, dass bei der obigen Alkylierung nur zum geringsten Teile der n-Dimethylester, sondern zum grössten Teil der n-Trimethylester entsteht. Diese Ester können aus dem Reaktionsprodukte folgendermassen isoliert werden:

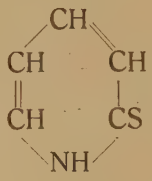
Der Röhreninhalt wird nach Verdunsten des Aethers und überschüssigen Jodmethyls mehrmals mit siedendem Methylalkohol extrahiert. Man dampft die Extrakte stark ein und kocht unter Zusatz von Wasser so lange, bis alles Jod verschwunden ist. Nach dem Erkalten fällt als gelblich gefärbte Masse ein Gemisch des Di- und Trimethylesters aus. Zu deren Trennung behandelt man mehrmals mit kaltem Chloroform, worin sich der Trimethylester leicht löst und nach dem Verdunsten fast rein gewonnen wird, vom Schmelzpunkt 175°. Der zurückbleibende rohe Dimethylester wird aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt 222° umkrystallisiert.

ψ-Cyanursäure-N-Dimethylester

In 100 % Ammoniak nach erster Ordnung.

Minuten	ccm	K_{I} (100 %)
4	8,5	0,0480
5	9,7	0,0460
6	11,0	0,0455
7	11,5	0,0415
8	12,0	0,0387
10	12,8	0,0343
11	13,5	0,0329
12	13,9	0,0324
18	14,4	0,0320
14	14,8	0,0307
16	15,0	0,0274

Der Dimethylester erweist sich also durch Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit als Pseudosäure, als welche er bereits von *Hantzsch* und *Abeatici* durch sein Verhalten in indifferenten Lösungsmitteln gegen Ammoniakgas unzweideutig erkannt worden ist. Damit ist die obige Formel bewiesen.

Thiopyridon 

absorbiert auch in absolutem Ammoniak gar nicht, ist also, in Uebereinstimmung mit *Marckwald*s Resultaten, ein Thioketon und nicht Pyridylmerkaptan.

1. Anhang.

Thermolyse.

Wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, bilden sehr schwache Säuren, wie die Benzaldoxime und gewisse Phenole in mit Luft verdünntem Ammoniak nur partiell Ammonsalze; es stellt sich also ein Gleichgewichtszustand her

$$X\text{—}OH + NH_3 \rightleftarrows X.ONH_4$$

der natürlich nicht nur von der Konzentration des

Ammoniaks, sondern auch von der Natur der Säure abhängt. Ebenso verlieren derartige Ammonsalze bekanntlich an der Luft ihr Ammoniak mehr oder minder vollständig.

Dagegen erzeugen gewisse Pseudosäuren mit sehr kleinen Absorptionskonstanten, z. B. Harnsäure, sehr beständige Ammonsalze, die das einmal gebundene Ammoniak bei gewöhnlicher und selbst bei höherer Temperatur viel zäher zurückhalten, weil eben die gebildete echte Säure relativ stark ist.

Dies veranlasste einige orientirende Versuche über die Zersetzlichkeit von Ammonsalzen unter dem Einfluss höherer Temperatur.

Da diese Zersetzung von Ammonsalzen durch Wärme

$$X{-}ONH_4 \rightarrow X{-}OH + NH_3$$

vergleichbar ist deren Zersetzung durch Wasser also der Hydrolyse, so sei sie als Thermolyse bezeichnet.

Die Thermolyse wurde in einem gewöhnlichen Eudiometer untersucht, das ähnlich wie beim *Hofmann*-schen Dampfdichte-Bestimmungs-Apparat von einem Glasmantel umgeben war, durch den die Dämpfe einer Heizflüssigkeit strichen und in dem ein Thermometer eingesenkt war.

Man liess nun die zu untersuchende Substanz zunächst in der früher beschriebenen Weise in dem mit absolutem Ammoniak gefüllten Eudiometer die berechnete Menge Ammoniak absorbieren, notirte die Kubikcentimeter und liess nun die Dämpfe des Heizmaterials durch den Glasmantel streichen. Die Substanz verlor hierbei Ammoniak, dessen Menge aus dem Volumen des im Eudiometer befindlichen Gases berechnet wurde.

Ein Beispiel möge dies erläutern.

Thermolyse des α-Naphtol-Ammoniums.

Angewendete Menge Naphtol = 1 Millimol; Volum des absoluten Ammoniaks im Eudiometer 31,4 ccm. Temperatur 22°.

Nach Einbringung des Naphtols und nach vollendeter Absorption war die Quecksilbersäule um 25,7 cm gestiegen; über derselben befanden sich noch 17 ccm absolutes Ammoniak, entsprechend 11,2 ccm bei 760 mm.

Man hatte also:

31,4	ccm	Ammoniak zu Anfang	der Absorption
11,2	„	„ Ende	der Absorption
20,2	„	absorbiertes Ammoniak.	

Während des Erhitzens im Acetondampf, also auf 56°, sank die Quecksilbersäule auf 20,9 cm; über derselben befanden sich 21,9 ccm Ammoniak; denselben entsprechen bei 22° und 760 mm 20,2 ccm Ammoniak. Da ursprünglich 31,4 ccm vorhanden waren, so absorbierte α-Naphtol bei 56°:

31,4—20,2 = 11,2 ccm Ammoniak. Da es bei gewöhnlicher Temperatur (22°) 20,2 ccm absorbiert, so hatte das Ammonsalz beim Erhitzen auf 56° 20,2—11,2 = 9 ccm Ammoniak, also 45 % der Gesamtmenge verloren.

Es beträgt also die Thermolyse des α-Naphtol-Ammoniums bei 56° 45 %.

Dass, wie zu erwarten, diese Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt, zeigt sehr deutlich die analog bestimmte

Thermolyse des Phenol-Ammoniums.

Dieselbe betrug:

Bei 56^0 (im Dampfe von Aceton) 22 %
„ 61^0 („ „ „ Chloroform) 33 %
„ 78^0 („ „ „ Alkohol) 59 %.

Ferner zeigt sich nach folgender Tabelle, dass je stärker die Säure, desto geringer die Thermolyse ihres Ammonsalzes ist.

Untersuchter Körper	Absorpt. Konst. $K_{(50\,\%)}^{I}$	Thermolyse bei 56^0
1. α-Naphtol	0,0267	45 %
2. Phenol	0,0783	22 %
3. p-Bromphenol	0, 126	12 %

Anders liegen die Verhältnisse bei Pseudosäuren, wie am Oxyazobenzol gezeigt werde.

Oxyazobenzol besitzt eine sehr kleine und rasch abnehmende Absorptionsgeschwindigkeit: $K_{(50\,\%)}^{I}$ = 0,00959 bis 0,00210. Die Thermolyse seines Ammonsalzes beträgt 11 % bei 56^0. Da nun Oxyazobenzol eine viel geringere Absorptionsgeschwindigkeit besitzt, nicht nur als Phenol ($K_{(50\,\%)}^{I}$ = 0,0854), sondern auch als α-Naphtol ($K_{(50\,\%)}^{I}$ = 0,0267), so müsste die Thermolyse des Oxyazobenzol-Ammoniums weit grösser sein als die des α-Naphtolammoniums (Thermolyse = 45 % bei 56^0). Tatsächlich beträgt dieselbe aber nur 11 % bei 56^0, also sogar noch etwas weniger, als die des p-Bromphenolammoniums. Echtes Oxyazobenzol sollte also als Säure mindestens ebenso stark wie p-Bromphenol sein. Dieser Widerspruch ist natürlich

wieder nur dadurch zu lösen, dass Oxyazobenzol eine Pseudosäure ist. Hierdurch wird angedeutet, dass die Untersuchung der Thermolyse eine neue Methode zur Diagnose von Pseudosäuren darbieten dürfte.

2. Anhang.

Einwirkung von Salzsäuregas auf feste Basen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass nicht allein gasförmiges Ammoniak mit sauren Körpern im festen Zustande reagiert, sondern dass auch umgekehrt gasförmiger Chlorwasserstoff mit organischen Basen ganz ähnlich reagiert. Auf Grund derartiger, allerdings nur in geringer Anzahl ausgeführter Versuche lässt sich die Absorptionsgeschwindigkeit einer entsprechend präparierten festen Base mit trocknem (event. mit Luft verdünntem) Salzsäuregas aus der Menge des absorbierten Gasvolumens nach denselben Gleichungen berechnen, die für die Ammoniakabsorption gelten.

Harnstoff
in 40% Salzsäure nach zweiter Ordnung

Minuten	ccm	K^{II} (40 %)
15	5,8	0,00136
21	7,0	0,00129
24	7,8	0,00133
28	8,3	0,00127
31	8,7	0,00124
34	9,3	0,00124
42	10,4	0,00126
48	11,0	0,00127
51	11,3	0,00127

Tribromanilin
in 40% Salzsäure nach zweiter Ordnung

Minuten	ccm	K II (40 %)
17	4,5	0,00108
22	3,6	0,00105
34	2,8	0,00102
38	8,8	0,00103
46	9,9	0,00107
52	4,10	0,00102
58	11,1	0,00107

Diese beiden Versuche zeigen hinreichend die Konstanz der Absorptionsgeschwindigkeit. Danach ist auch Tribromanilin schwächer basisch als Harnstoff, was den Tatsachen entspricht.

Höchst wahrscheinlich wird sich nach dieser Methode auch die Stärke schwacher Basen analog bestimmen lassen, wie die Stärke sehr schwacher Säuren. Und falls auch Pseudobasen mit Salzsäuregas abnorm reagieren würden (wie dies Pseudosäuren mit Ammoniak thun), so würde es möglich sein, auch eine „Salzsäurereaktion“ zur Diagnose von Pseudobasen in festem Zustande auszuarbeiten.

Dieses interessante Ziel wurde jedoch als dem ursprünglichen Zwecke dieser Arbeit fernliegend und auch wegen Zeitmangels nicht näher verfolgt.

Zusammenfassung.

Indifferente Stoffe, d. i. solche, welche keine Ammonsalze zu bilden vermögen, z. B. Aldehyde, Ketone und echte Alkohole, absorbieren auch in festem Zustande und in einer Atmosphäre von absolutem Ammoniak keine Spur dieses Gases.

Echte Säuren

absorbieren in fester Form stets die berechnete Menge Ammoniak (falls nicht das gebildete Ammonsalz einen undurchdringlichen Schutzmantel bildet). Dies gilt auch für äusserst schwache Säuren in einer Atmosphäre von absolutem Ammoniak. Die Geschwindigkeit in einem solchen heterogenen System folgt merkwürdigerweise denselben Gesetzen wie in homogener Lösung:

Bleibt die Konzentration des Ammoniaks (fast) konstant, findet also die Absorption in absolutem Ammoniakgas oder in so stark überschüssigem verdünnten Ammoniak statt, dass die Konzentration durch die Absorption (fast) nicht geändert wird, so erhält man eine Absorptionskonstante nach der Gleichung erster Ordnung

$$K_I = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x};$$

reagieren dagegen gleichmolekulare Mengen des verdünnten Ammoniaks mit der festen Säure, sodass sich die Konzentration auch in der Gasphase ändert, so erhält man eine Absorptionskonstante nach Gleichung zweiter Ordnung:

$$K_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x).a}.$$

Die gefundenen Absorptionskonstanten sind natürlich nicht absolut, sondern relativ; sie sind bei grösserer Konzentration des Ammoniaks grösser, bei geringerer Konzentration kleiner. — Eine Formel für die Beziehungen zwischen der Konzentration des Ammoniaks und der Absorptionsgeschwindigkeit hat noch nicht gefunden werden können.

Die Absorptionskonstanten starker Säuren sind infolge verschiedener sekundärer Einflüsse für die einzelnen Säuren wenig charakteristisch; und zwar um so weniger, je mehr sie sich einer — wohl durch physikalische Einflüsse (Reaktion des festen Stoffs mit dem Gas) — oberen Grenze nähern. Dagegen lassen sich schwache und namentlich äusserst schwache Säuren durch ihre Absorptionskonstanten sehr scharf unterscheiden; die Grösse der Absorptionskonstanten (unter gleichen Bedingungen) gestattet die Anordnung sehr schwacher Säuren nach ihrer Stärke; und zwar gerade für solche Stoffe, deren saure Natur so gering ist, dass sie sich nicht mehr durch die Dissociationskonstanten messen lässt. Dass die Absorptionskonstanten hier als ein Mass für die Intensität der sauren Natur sehr schwacher Säuren angesehen werden können, wird auch dadurch bestätigt, dass derartige Stoffe, die sich nach ihrer sauren Natur durch andere Methoden (z. B. Indikatorreaktionen, Umfang der Hydrolyse ihrer Natriumsalze) graduell unterscheiden, dieselbe Reihenfolge der Absorptionskonstanten aufweisen.

Dies gilt vor allem für die Phenole; deren Anordnung nach steigenden Absorptionskonstanten

in überschüssigem 50 % igem Ammoniak ergibt folgende Reihenfolge:

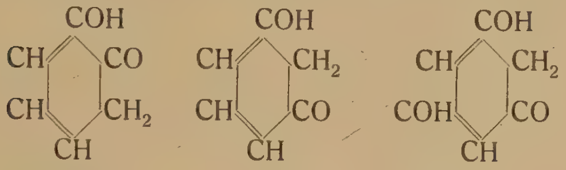
β-Naphtol	$K_{(50\,\%)}^{I}$	= 0,0113
α-Naphtol	„	= 0,0261
Pseudocumenol	„	= 0,0436
p-Kresol	„	= 0,0515
Phenol	„	= 0,0783
p-Bromphenol	„	= 0,126 (?)

Hiernach zeigt sich deutlich, dass mit zunehmender Zahl der Alkyle die Phenole schwächer werden. Die umgekehrte verstärkende Wirkung der Halogene ist nur deshalb nicht so deutlich ausgeprägt, weil bereits das Phenol und noch mehr die Halogenphenole schon zu grosse Absorptionskonstanten ergeben, die dem Maximum der Absorptionsgeschwindigkeit des Gases durch den festen Körper nahe liegen und daher zu geringe Unterschiede aufweisen.

Die Benzaldoxime sind noch schwächer als die Phenole. Von ihnen besitzt wieder das Synaldoxim entsprechend der grösseren Hydrolyse seines Natriumsalzes auch eine (rund zehnmal) geringere Absorptionskonstante.

M e h r w e r t i g e   P h e n o l e weisen eigentümliche Verhältnisse auf; sie geben zwar auch Absorptionskonstanten und zwar kleinere als die einwertigen Phenole, was ihrer neutralen Reaktion gegenüber der sauren Reaktion des Phenols entspricht. Jedoch absorbiert nur das Hydrochinon 2 Mol. Ammoniak; Brenzkatechin und Resorcin aber auch in absolutem Am-

moniak nur 1 Mol. und Phloroglucin statt 3 Mol. nur 2 Mol. Ob diese Abnormität auf die Abnahme der salzbildenden Kraft infolge der bereits partiell eingetretenen Salzbildung (also analog wie bei der Phosphorsäure) zurückzuführen ist, oder chemische Ursacheu hat, etwa im Sinne der folgenden Formeln:

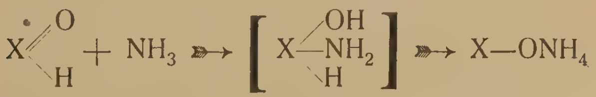


Brenzkatechin Resorcin Phloroglucin

muss eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Pseudosäuren

erweisen sich als solche dadurch, dass ihre Salzbildung mit trockenem Ammoniak eine indirekte ist:



und daher in zwei Vorgänge — eine Anlagerung und eine Umlagerung — zerfällt. Diese Vorgänge können im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, so dass die Absorptionsgeschwindigkeit, als deren Resultante keine Konstante zu sein braucht. Je nachdem die Umlagerungstendenz einer Pseudosäure grösser, kleiner oder (fast) gleich ist der Anlagerungstendenz, zeigt dieselbe entweder eine mit der Zeit zunehmende, abnehmende oder eine (fast) konstante Absorptionsgeschwindigkeit. Letzterer Fall gilt jedoch — was zur Unterscheidung von echten

Säuren wichtig ist — nur innerhalb gewisser Konzentrationen des Ammoniaks; so verwandeln sich die Konstanten von Pseudosäuren bei steigender Ammoniakkonzentration meist in steigende „Inkonstanten“ und bei fallender Konzentration in fallende „Inkonstanten. Man kann daher sagen:

Während echte Säuren in allen Ammoniakkonzentrationen Konstanten der Absorptionsgeschwindigkeiten ergeben, werden die K-Werte der Absorptionsgeschwindigkeiten von Pseudosäuren bei Wechsel der Ammoniak-Konzentration zu Inkonstanten.

Weiter zeigt sich bei vielen Pseudosäuren mit steigender Absorptionsgeschwindigkeit — aber niemals bei echten Säuren — die einfachste, für die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper in Flüssigkeiten geltende Beziehung, die „Konstante für Pseudosäuren“

$$K \psi = \frac{a}{t}$$

wonach in gleichen Zeiten gleiche Stoffmengen reagieren, also Ammoniakmengen absorbiert werden. Gefunden wurde z. B.

für	m-Nitro-p-Kresol	$K \psi = 0{,}54$
„	ψ-Violursäure	„ „ = 0,62
„	ψ-Barbitursäure	„ „ = 0,80
„	Nitroharnstoff	„ „ = 1,00
„	sog. Senfölessigsäure	„ „ = 1,7
„	Benzoylcyanamid	„ „ = 1,8
„	Dinitrophenol	„ „ = 2,78

Endlich gibt es Wasserstoffverbindungen mit sehr geringen Absorptionskonstanten (z. B. Harnsäure), deren Ammonsalze trotzdem sehr beständig sind. Hiernach bestehen scheinbare Abnormitäten zwischen

den sehr schwachen freien Wasserstoffverbindungen und den in ihren Ammonsalzen anzunehmenden relativ starken Säuren. Auch durch derartige Beziehungen werden die reellen Verbindungen als Pseudosäuren charakterisiert.

Als Pseudosäuren erweisen sich hiernach die folgenden, zum Teil schon auf Grund bereits bekannter Reaktionen als solche erkannte Verbindungen.

1. Enolisierbare Ketone $R_1.CO.CH_2.R_2$: Oxalessigester; Diketohydrindencarbonsäureester; Triketohexamethylentricarbonsäureester (ψ-Phloroglucintricarbonsäureester); sog. Dehydracetsäure; sog. Barbitursäure; sog. Indoxylsäureester; die sog. Hydroresorcine; die Diketopentamethylene; sog. Triphenylvinylalkohol; echtes Dibenzoylaceton; Chlor-Formylkampher (wogegen Oxymethylenkampher sich als echte Säure verhält). Die für manche dieser Körper, wie den sogen. Indoxylsäureäther und die sogen. Hydroresorcine üblichen Hydroxylformeln sind also durch Ketonformeln zu ersetzen.

Danach existieren — mit den bereits bekannten Ausnahmen gewisser Formylderivate (Oxymethylenkampfer, Phenylformylessigäther) und Triketonderivate — alle übrigen Körper mit der Gruppe $CO—CH_2$ nur als Pseudosäuren; also alle Ketonsäureester $R.CO.CH_2.COOC_2H_5$ und alle Diketone mit der Gruppe $CO.CH_2.CO$, gleichviel ob letztere in offenen Ketten oder in Ringen vorhanden ist.

Anhangsweise gehört hierher auch das Alizarin (und verwandte Körper), das als gelbes Dioxyanthrachinon eine Pseudosäure ist und dunkelviolette chinoïde Salze bildet.

2. Nitroketone $R.CO.CH_2.NO_2$ wie Nitroaceton und wohl auch Nitroacetophenon.

3. Sämmtliche Nitrophenole; also o-, m-, p-Nitrophenol; m-Nitro-p-Kresol, 2,4-Dinitrophenol; Trinitrophenol = ψ-Pikrinsäure.

4. Oximidoketone und Chinonoxime R.CO.C:NOH.R wie ψ-Violursäure und Chinonoxim.

5. Nitrolsäuren $R.C.NO_2$:NOH.

6. Nitramine $R.NH.NO_2$ Nitrourethan, Nitroharnstoff.

7. Cyanierte Säureamide R.CO.NH.CN (Benzoylcyanamid).

8. Säureamide, Imide und Ureïde, also fast alle Körper mit der Gruppe CO—NH, auch solche, die bisher wegen ihrer Unlöslichkeit noch nicht als Pseudosäuren nachgewiesen werden konnten:

Cyanursäurederivate (ψ-Cyanursäuredimethylester); sog. Senfölessigsäure = ψ-Dioxythiazol; sog. Oxycarbanil; Isatin; die meisten Urazole (Phenylurazol, Phenylamino- und Phenylanilinourazol; sog. Phenyloxytriazol = Phenyltriazolon; Phenylhydantoïn; Harnsäuren (gewöhnliche, Phenyl- und Trimethylharnsäure).

Anhang: Saccharin (mit der Gruppe SO_2.NH.CO) und Thiopyridon (mit der Gruppe NH.CS).

9. Sog. Oxyazobenzol = p-Chinonhydrazon.

Den Schluss möge eine tabellarische Uebersicht über die mittelst der Ammoniakreaktion untersuchten echten Säuren und Pseudosäuren bilden.

Echte Säuren.

Schwache Säuren

angeordnet nach steigenden Absorptionskonstanten.

	Seite	$K_{(100\%)}^{I}$	$K_{(50\%)}^{I}$	$K_{(20\%)}^{I}$
Benzsynaldoxim	60	—	0,000770	—
Benzantialdoxim	60	—	0,00797	—
β-Naphtol	48	—	0,0113	—
Dibenzoylaceton (Enol)	62	—	0,0158	—
α-Naphtol	49	0,0534	0,0261	—
Diphenyl-Urazol	98	0,0660	—	—
Benzyliden - Aminophenyl-Urazol	99	0,0630	—	—
Pseudocumenol	53	—	0,0436	0,00761
Oxymethylenkampher	61	—	0,0460	—
p-Kresol	51	—	0,0515	—
Phenol	51	—	0,0783	0,0205
p-Bromphenol	54	—	0,126	—
p-Chlorphenol	54	—	0,0710	—
Brenzkatechin	56	0,0270	0,00434	—
Resorcin	55	0,150	—	—
Hydrochinon (2 Mol. H_3N)	57	0,174	—	—
Phloroglucin (2 Mol. H_3N)	58	—	0,0217	0,00780

Starke Säuren

	Seite	$K_{(66\%)}^{II}$	$K_{(40\%)}^{II}$
Benzoesäure	43	0,00272	0,000830
o-Chlorbenzoesäure	44	—	0,00226
m-Nitrobenzoesäure	45	0,00330	—
Salicylsäure	45	0,00348	—
Monochloressigsäure	46	—	0,00134
Trichloressigsäure	46	—	0,00181

Pseudo-

als solche bereits

Auf Grund:		Seite	$K^{I}_{(100\,\%)}$
I. der Ammoniakreaktion in indifferenter Lösung.	Benzoylcyanamid	75	—
	Nitrourethan	76	0,175
	sogen. Oxyazobenzol	88	von 0,0520 bis 0,0276
	Phenylurazol	97	—
	Cyanursäure-Dimethylester	105	von 0,058 bis 0,0274
II. der abnormen Beziehungen zwischen Affinitäts-Konstante und Hydrolyse.	Äthylnitrolsäure	92	—
	Nitroaceton	80	—
	Chinonoxim	90	—
	ψ-Violursäure	90	von 0,210 bis 0,275
III. der abnormen Zunahme d. Leitfähigkeiten bei steigender Temperatur.	ψ-Violursäure	90	s. unter II
IV. der abnormen Leitfähigkeit in wässrig. Alkohol.	Chinonoxim		s. unter II
	Nitroaceton	80	s. unter II
	Nitroharnstoff	78	—
	ψ-Barbitursäure	72	von 0,186 bis 0,305
	sogen. Senfölessigsäure	96	
	Nitrourethan	76	s. unter I
	ψ-Violursäure	90	s. unter II

Säuren.

nachgewiesen.

$K^{I}_{(50\,\%)}$	$K\psi^{I}_{(50\,\%)}$	$K^{I}_{(20\,\%)}$	$K^{I}_{(10\,\%)}$	$K^{II}_{(40\,\%)}$	$K^{II}_{(66\,\%)}$
von 0,0200 bis 0,0647	1,8	—	—	—	—
0,0110	—	—	von 0,00335 bis 0,00141	—	—
von 0,00959 bis 0,00210	—	—	—	—	—
von 0,00412 bis 0,00174	—	—	—	von 0,00041 bis 0,000070	—
—	—	—	—	—	—
—	—	von 0,0320 bis 0,0242	—	—	—
—	—	von 0,0165 bis 0,0227 $K\psi_{(20\,\%)}$ = 0,88	—	—	—
von 0,0615 bis 0,0370	—	—	—	—	—
von 0,00620 bis 0,0198	0,62	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
von 0,0150 bis 0,0447	1,00	—	—	—	—
von 0,00682 bis 0.0227	0,80	—	—	—	—
von 0,0286 bis 0,0600	1,7	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Auf Grund:		Seite	$K_{(100\,\%)}^{I}$
V. des Farbenunterschiedes zwischen Wasserstoffverbindungen und Alkalisalzen	o-Nitrophenol	81	0,177
	m-Nitrophenol	82	—
	p-Nitrophenol	83	—
	Dinitrophenol	84	—
	Trinitrophenol	86	—
	m-Nitro-p-Kresol	83	—
	ψ-Violursäure	90	s. unter II
	Chinonoxim	90	s. unter II
	Äthylnitrolsäure	92	s. unter II

K I (50 %)	K ♀ I (50 %)	K I (20 %)	K I (10 %)	K II (40 %)	K II (66 %)
0,0154	—	—	—	—	—
von 0,0210 bis 0,00404	—	—	—	—	—
von 0,00986 bis 0,00895	—	—	—	—	—
von 0,0420 bis 0,0995	2,78	—	—	von 0,00161 bis 0,00108	von 0,00511 bis 0,00677
—	—	—	von 0,0264 bis 0,0361	von 0,00104 bis 0,0153	von 0,00104 bis 0,0153
von 0,00800 bis 0,0184	0,54	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Pseudo-Säuren

als solche bisher noch nicht nachgewiesen.

	Seite	$K_{(100\,\%)}^{\;I}$	$K_{(50\,\%)}^{\;I}$	$K_{(20\,\%)}^{\;I}$
Oxalessigester	64	0,00550	—	—
Diketohydrindencarbosäureester	65	von 0,0412 bis 0,00885	—	—
ψ-Dehydracetsäure	66	—	von 0,00869 bis 0,0152	—
ψ-Harnsäure	101	0,000370	—	—
Phenyl-ψ-Harnsäure	102	von 0,00956 bis 0,00306	—	—
Trimethyl-ψ-Harnsäure	103	von 0,00156 bis 0,00220	—	—
Phenylhydantoin	96	—	0,0370	von 0,0222 bis 0,0130
sogen. Oxycarbanil	93	von 0,153 bis 0,260	von 0,0124 bis 0,230	—
sogen. Indoxylsäureester	74	von 0,00225 bis 0,000255	—	—
Isatin	94	—	von 0,00286 bis 0,00760	—
Alizarin	74	von 0,00770 bis 0,00133	—	—
Saccharin	95	—	0,0161	von 0,0167 bis 0,00077
sogen. Phenylhydroresorcin	67	von 0,0417 bis 0,0300	—	—
Methylenbishydroresorcin	68	von 0,01040 bis 0,00420	—	—
Chlordiketopentamethylen	70	0,0770	—	—
Dichlordiketopentamethylen	69	0,0370	—	—
sogen. Phenyloxytriazol	71	von 0,0443 bis 0,0214	—	—
Chlorformylkampher	62	von 0,0380 bis 0,000097	—	—
Phenyl-Anilin	100	von 0,00945 bis 0,00580	—	—
Phenyl-Amin	100	von 0,0200 bis 0,00630	—	—

Lebenslauf.

Ich, Erwin Jacob Pinoff, bin geboren zu Görlitz am 22. November 1878 als Sohn des Kaufmanns Georg Pinoff und seiner Ehefrau Jenny geb. Braun.

Ich bin jüdischer Konfession.

Meine Vorbildung erhielt ich in Berlin von Ostern des Jahres 1885 bis 1889 auf dem Louisenstädtischen Realgymnasium und 1889 bis Oktober 1895 auf dem Berliner Gymnasium „Zum grauen Kloster“, das ich mit dem Einjährig-Freiwilligen-Zeugnis verliess. Hierauf besuchte ich das städtische Gymnasium zu Görlitz vom Oktober 1895 bis 1899 von Obersecunda bis Oberprima, ich ein Jahr angehörte. Im letzten Halbjahre hielt mich eine schwere Erkrankung lange Zeit vom Schulbesuch fern.

Von Ostern 1899 an besuchte ich die technische Hochschule in Berlin, an der ich vier Semester immatrikuliert war und Ostern 1901 mein Verbandsexamen ablegte. Von 1901 bis jetzt studierte ich an der Universität Würzburg und nahm in den beiden Jahren an den Herbstferienkursen im technologischen Institut teil. Von Anfang des Wintersemesters 1901/02 bis Weihnachten 1902 arbeitete ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. Hantzsch an vorstehender Dissertation.

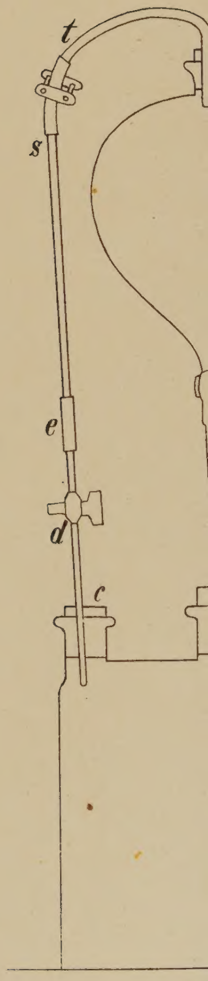
Während meiner vierjährigen Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Professoren und Dozenten:

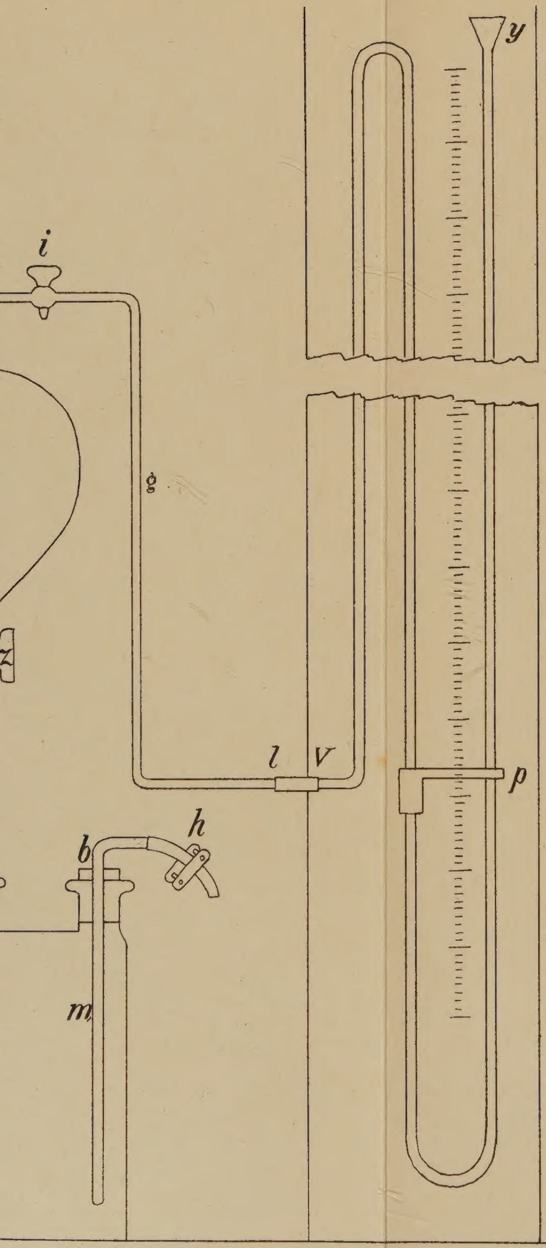
In Berlin:

Dr. Dziobek, Dr. Jolles, Dr. Paalzow, Dr. Rüdorff, Hörmann, Meyer, W. Müller, Dr. C. Müller, Dr. Miethe, Dr. Stavenhagen, Dr. Witt, Dr. von Knorrn, Dr. Liebermann, Koch.

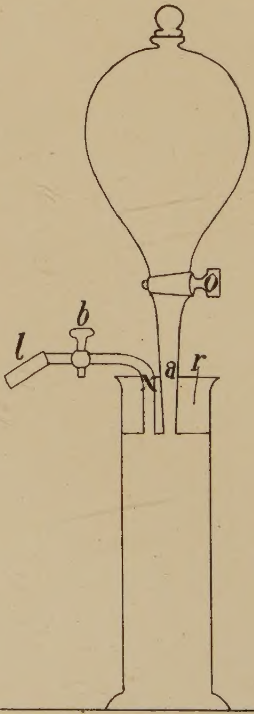
In Würzburg:

Dr. Hantzsch, Dr. Wien, Dr. Medicus, Dr. Beckenkamp, Dr. Külpe, Dr. Kraus, Dr. Tafel, Dr. Ley, Dr. Reitzenstein.

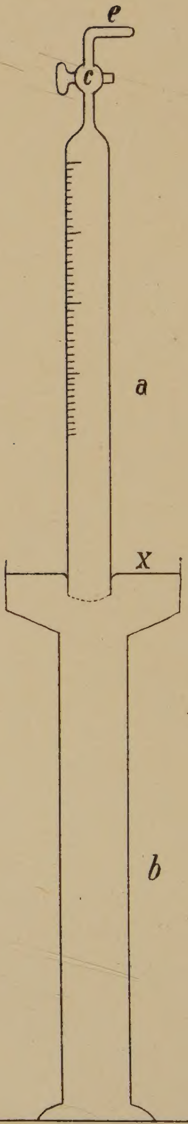

t
s
e
d
c



I a



II a



II